国家出版基金资助项目

中外物理学精品书系·前沿系列

凝聚态量子理论

尹道乐　尹　澜　编著



中外物理学精品书系·前沿系列

凝聚态量子理论

尹道乐 北京大学物理学院教授，博士生导师。1953年毕业于北京大学物理系，曾任北京大学物理系低温物理教研室主任、国家教育委员会高等学校超导研究规划组长、德国卡尔斯鲁厄核研究中心客座教授等。多年讲授固体理论课程。长期从事超导材料、超导磁体和多层膜等领域的实验和理论研究，发表一百多篇学术论文。1978年以“较低温扩散Nb_3Sn超导带新方法”获得全国科学大会奖，1989年以“高临界温度氧化物超导体的研究”获得国家教委科技进步一等奖。

尹　澜 北京大学物理学院教授，博士生导师。1992年北京大学物理系本科毕业，1998年美国加利福尼亚大学洛杉矶分校物理系博士毕业，曾在美国俄亥俄州立大学物理系和美国华盛顿大学物理系做过博士后工作。在高温超导、冷原子和玻色-爱因斯坦凝聚以及强关联电子系统等凝聚态领域开展理论研究，讲授固体理论课程。


ISBN 978-7-301-16160-9
9 787301 161609 >
定价：35.00元

国家出版基金资助项目

中外物理学精品书系·前沿系列

凝聚态量子理论

尹道乐　尹　澜　编著



图书在版编目(CIP)数据

凝聚态量子理论/尹道乐,尹澜编著.—北京:北京大学出版社,2010.5
(中外物理学精品书系)
ISBN 978-7-301-16160-9

Ⅰ.凝… Ⅱ.①尹…②尹… Ⅲ.凝聚态-物理学 Ⅳ.O469

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 222819 号

书　　名:凝聚态量子理论
著作责任者:尹道乐　尹　澜　编著
责 任 编 辑:顾卫宇
标 准 书 号:ISBN 978-7-301-16160-9/O·0809
出 版 发 行:北京大学出版社
地　　址:北京市海淀区成府路 205 号　100871
网　　址:http://www.pup.cn
电　　话:邮购部 62752015　发行部 62750672　编辑部 62752021
　　　　　出版部 62754962
电 子 邮 箱:zpup@pup.pku.edu.cn
印　刷　者:北京中科印刷有限公司
经　销　者:新华书店
　　　　　730 毫米×980 毫米　16 开本　13.25 印张　248 千字
　　　　　2010 年 5 月第 1 版　2010 年 5 月第 1 次印刷
定　　价:35.00 元

《中外物理学精品书系》
编 委 会

内 容 简 介

本书是根据作者多年来在北京大学物理系和物理学院开设固体理论课程的讲义基础上修改补充而成。共七章，分为三个部分，由简入繁分步骤地介绍用多体量子力学分析实际凝聚态物质的理论方法。在第一部分“多电子系统的表述”中系统地讲述如何用多体量子理论来分析凝胶模型这个描述金属中巡游电子的最常用模型。在第二部分“固体电子论”中突破了“凝胶模型”的限制，讲述如何分析和计算在实际正离子场中的电子系统的方法。在第三部分“集体现象理论”中进一步把可能的正离子运动也包含进来，全面分析实际凝聚态物质中各种复杂多样的多粒子体系，并介绍了一些近年来相关研究的进展。

序　　言

物理学是研究物质、能量以及它们之间相互作用的科学。她不仅是化学、生命、材料、信息、能源和环境等相关学科的基础，同时还是许多新兴学科和交叉学科的前沿。在科技发展日新月异和国际竞争日趋激烈的今天，物理学不仅囿于基础科学和技术应用研究的范畴，而且在社会发展与人类进步的历史进程中发挥着越来越关键的作用。

我们欣喜地看到，改革开放三十多年来，随着中国政治、经济、教育、文化等领域各项事业的持续稳定发展，我国物理学取得了跨越式的进步，做出了很多为世界瞩目的研究成果。今日的中国物理正在经历一个历史上少有的黄金时代。

在我国物理学科快速发展的背景下，近年来物理学相关书籍也呈现百花齐放的良好态势，在知识传承、学术交流、人才培养等方面发挥着无可替代的作用。从另一方面看，尽管国内各出版社相继推出了一些质量很高的物理教材和图书，但系统总结物理学各门类知识和发展，深入浅出地介绍其与现代科学技术之间的渊源，并针对不同层次的读者提供有价值的教材和研究参考，仍是我国科学传播与出版界面临的一个极富挑战性的课题。

为有力推动我国物理学研究、加快相关学科的建设与发展，特别是展现近年来中国物理学者的研究水平和成果，北京大学出版社在国家出版基金的支持下推出了《中外物理学精品书系》，试图对以上难题进行大胆的尝试和探索。该书系编委会集结了数十位来自内地和香港顶尖高校及科研院所的知名专家学者。他们都是目前该领域十分活跃的专家，确保了整套丛书的权威性和前瞻性。

这套书系内容丰富，涵盖面广，可读性强，其中既有对我国传统物理学发展的梳理和总结，也有对正在蓬勃发展的物理学前沿的全面展示；既引进和介绍了世界物理学研究的发展动态，也面向国际主流领域传播中国物理的优秀专著。可以说，《中外物理学精品书系》力图完整呈现近现代世界和中国物理

科学发展的全貌，是一部目前国内为数不多的兼具学术价值和阅读乐趣的经典物理丛书。

《中外物理学精品书系》另一个突出特点是，在把西方物理的精华要义“请进来”的同时，也将我国近现代物理的优秀成果“送出去”。物理学科在世界范围内的重要性不言而喻，引进和翻译世界物理的经典著作和前沿动态，可以满足当前国内物理教学和科研工作的迫切需求。另一方面，改革开放几十年来，我国的物理学研究取得了长足发展，一大批具有较高学术价值的著作相继问世。这套丛书首次将一些中国物理学者的优秀论著以英文版的形式直接推向国际相关研究的主流领域，使世界对中国物理学的过去和现状有更多的深入了解，不仅充分展示出中国物理学研究和积累的“硬实力”，也向世界主动传播我国科技文化领域不断创新的“软实力”，对全面提升中国科学、教育和文化领域的国际形象起到重要的促进作用。

值得一提的是，《中外物理学精品书系》还对中国近现代物理学科的经典著作进行了全面收录。20世纪以来，中国物理界诞生了很多经典作品，但当时大都分散出版，如今很多代表性的作品已经淹没在浩瀚的图书海洋中，读者们对这些论著也都是“只闻其声，未见其真”。该书系的编者们在这方面下了很大工夫，对中国物理学科不同时期、不同分支的经典著作进行了系统地整理和收录。这项工作具有非常重要的学术意义和社会价值，不仅可以很好地保护和传承我国物理学的经典文献，充分发挥其应有的传世育人的作用，更能使广大物理学人和青年学子切身体会我国物理学研究的发展脉络和优良传统，真正领悟到老一辈科学家严谨求实、追求卓越、博大精深的治学之美。

温家宝总理在2006年中国科学技术大会上指出，“加强基础研究是提升国家创新能力、积累智力资本的重要途径，是我国跻身世界科技强国的必要条件”。中国的发展在于创新，而基础研究正是一切创新的根本和源泉。我相信，这套《中外物理学精品书系》的出版，不仅可以使所有热爱和研究物理学的人们从中获取思维的启迪、智力的挑战和阅读的乐趣，也将进一步推动其它相关基础科学更好更快地发展，为我国今后的科技创新和社会进步做出应有的贡献。

《中外物理学精品书系》编委会 主任

中国科学院院士，北京大学教授

王恩哥

2010年5月于燕园

作者前言

现代凝聚态物理是随着量子力学的建立而发展起来的一个重要的研究领域.它的研究对象固体和液体是原子密度数量级约为 10^{23} cm^{-3} 的凝聚态物质.在大多数情况下,每个原子还可以进一步分成离子实和外层电子两大类粒子,其中离子实由原子核以及与其紧密相连的内层电子所组成,带有正电荷;而外层电子则带有负电荷,并可能在局域态和巡游态之间转化.每个离子实和外层电子之间有很强的电磁相互作用,而同类粒子之间也有着不可忽略的长程电磁相互作用.不难想象,实际的固体和液体是一个十分复杂的多粒子体系.要深入了解和描述这个体系的运动规律显然离不开多体量子力学的知识.

1947 年晶体管的发明开创了固体电子学的新时代.实验和理论之间的相互促进有力地推动了第二次世界大战以后科学技术的飞速发展.这个时期的诺贝尔物理学奖约有三分之一授予了与凝聚态物理有关的项目,生动地反映了这个学科的发展情况.

为了适应学科发展的需要,在 20 世纪 50 年代,与世界各国相似,我国大学普遍为物理本科生开设了固体物理的课程,讲授有关固体的基本知识.比较知名的典型教材有 C. Kittel 所著 *Introduction to Solid State Physics* 和我国著名学者程开甲、黄昆、谢希德和方俊鑫先后著作的《固体物理学》等.

然而,修本科固体物理课程的学生大多数只学过单体的量子力学,不可避免受到一定的局限.因此从 20 世纪 60 年代开始,在开设固体物理课的基础上又出现了为已经学过量子力学和固体物理课程的一年级研究生和高年级本科生开设的固体理论课程.它与本科的固体物理课程之间的关系有些像电动力学与基础物理的电磁学之间的关系.国际上已出版的这方面的教学参考书中比较知名的有 C. Kittel 的 *Quantum Theory of Solids*, A. L. Fetter, J. D. Walecks 的 *Quantum Theory of Many-Particle System*, D. Pines 的 *Elementary Excitations in Solids*, H. Haken 的 *Quantum Field Theory of Solids*, J. Callaway 的 *Quantum Theory of the Solid State*, G. D. Mahan 的 *Many-Particle Physics* 和 P. W. Anderson 的 *Basic Notions of Condensed Matter Physics* 等.国内已出版的有李正中所著的《固

体理论》等.

在北京大学,固体理论课是物理学院凝聚态专业研究生的必修课,本专业选课的学生既有理论方向也有实验方向,还有一些高年级的本科生和其他物理专业以及其他学院的研究生.由于学生的基础不同,并且课时有限,首先需要讲授基础知识和基本方法,在此基础上对近年来一些重要的研究进展作适当的介绍,其中一些是与诺贝尔物理学奖有关的研究成果.

本书是根据作者多年来在北京大学物理系和物理学院开设固体理论课程的讲义基础上修改补充而成.共七章,分为三个部分,由简入繁分步骤地系统地介绍用多体量子力学分析实际凝聚态物质的理论方法.第一部分包含一、二两章,采用简化了的“凝胶模型”来描绘大量的正离子实,在此基础上系统地讲述如何用多体量子理论来分析金属中的巡游电子这个典型的多费米子系统.在介绍了多体量子理论的分析方法以后,在第二部分“固体电子论”中突破了过于简化的“凝胶模型”的限制,讲述如何分析和计算实际正离子场中的多电子系统的方法.第三部分“集体现象理论”包含五、六、七三章,进一步把可能的正离子运动也考虑进来,全面分析实际凝聚态物质中各种复杂多样的多粒子体系.第五章以声子理论作为典型,系统地讲述正离子系统在平衡位置附近的振动规律.第六章进一步介绍类声子玻色子元激发与相互作用.第七章着重讨论处于物理学研究前沿的宏观量子现象和强关联问题.

在本书成稿过程中,陆果、陈凯旋和薛立新等老师给予了宝贵的帮助,胡翔和贺丽等研究生也参加了书稿的修正工作,本书责任编辑作了精心校对,作者在此谨表谢忱.

中　外　物　理　学　精　品　书　系

本书出版得到“国家出版基金”资助

目　　录

第一部分　多电子理论

第二部分　固体电子论

第三部分 集体现象理论

第一部分　多电子理论

第一章　多电子系统的表述

电子是凝聚态物质中最活跃的一类粒子，是影响凝聚态物质结构和性质的一个主要因素.量子力学是在考虑单电子运动规律的基础上建立起来的，然而实际固体都是含有许多电子的体系，如何表述并处理多电子系统是凝聚态理论首先碰到的一个问题.

§1.1　朗道的费米液体理论简介

电子的自旋是 1/2，属于费米子，并带有量子化的负电荷 $-e$，其波函数具有反对称性.凝聚态物质中的电子系统是有库仑相互作用的多费米子系统.对比电子系统，^{3}He 液体是另一类典型的多费米子系统.每个^{3}He 原子的电荷为零，原子之间的相互作用是范德瓦耳斯势，属于短程势，在远距离是弱的吸引势，在近距离是很强的排斥势，与电子之间长程的库仑相互作用差别较大.朗道从分析^{3}He 液体的低温性质出发，提出了一个唯象的用来描述多费米子系统的"费米液体理论"[1]，它的出发点是几个基本假设.

费米液体理论的第一个基本假设是：在低温下有相互作用的费米子系统（费米液体）和无相互作用的费米子系统（理想费米气体）具有相同的激发态结构.换句话说，可以想象由无相互作用费米子系统的某个本征态出发，绝热缓慢地引入相互作用，从而得到有相互作用时费米子系统的本征态.因此我们可以用相同的量子数来标记这两个相对应的态.

在零温度时理想费米气体处于基态，在波矢空间填满了半径为费米波矢 k_F 的球.理想费米气体的基态和激发态可以用粒子在波矢及自旋空间的占据情况来标记.对于波矢小于 k_F 的单粒子态，如果它没有被占据，则系统中出现了一个空穴型的单粒子激发；而对于波矢大于 k_F 的单粒子态，如果它被占据，则系统中出现了一个粒子型的单粒子激发.所以理想费米气体的激发态是由多个单粒子激发构成的.

对于有相互作用的费米子系统，由单粒子态的占据情况出发并不能直接构成系统的本征态.因此费米液体理论引入了准粒子的概念，每个准粒子都对应着无相互作用时的一个粒子，它们具有相同的波矢和自旋，准粒子的总数也和真实粒子的数目相同，

$$\sum_{\sigma}\int n_{\sigma}(\boldsymbol{k})\,\frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3}=\frac{N}{V},\tag{1.1.1}$$

其中 $n_\sigma(\boldsymbol{k})$ 是波矢为 $\boldsymbol{k}$、自旋为 σ 的准粒子的数目，N 为总粒子数，V 为体积. 系统所处的状态可以由准粒子的占据情况来描述. 在费米液体的基态，准粒子在波矢空间填满了半径为 k_F 的球. 当某个准粒子的数目变化时，费米液体就出现了单粒子的激发.

但是准粒子毕竟与无相互作用时的粒子不同，费米液体理论的另一个基本假设就是：准粒子之间存在相互作用，并且这种相互作用可以用自洽的平均场来描述，即每个准粒子都受到周围其他准粒子所产生的自洽场的作用. 换句话说，每个准粒子的能量与周围其他准粒子的分布状态有关，整个体系的能量 E 不再是所有准粒子能量的总和，而是准粒子分布函数 $n_\sigma(\boldsymbol{k})$ 的泛函，体系的能量变化 δE 等于由所有准粒子分布变化而引起的能量变化之和，

$$E = E[n_\sigma(\boldsymbol{k})],$$

$$\delta E = \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_\sigma \int \varepsilon_\sigma(\boldsymbol{k})\delta n_\sigma(\boldsymbol{k})\mathrm{d}^3 k, \tag{1.1.2}$$

其中的准粒子能量 $\varepsilon_\sigma(\boldsymbol{k})$ 也可以写成泛函微商的形式

$$\varepsilon_\sigma(\boldsymbol{k}) = \frac{\delta(E/V)}{\delta n_\sigma(\boldsymbol{k})}. \tag{1.1.3}$$

根据费米液体理论的第一个基本假设，费米液体和理想费米气体的激发态是按同样原则构成的. 因此费米液体的熵可以由理想费米气体熵的公式来描述，只是现在相关的变量是准粒子的分布函数 $n_\sigma(\boldsymbol{k})$，

$$S = -\frac{k_B}{V}\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}\{n_\sigma(\boldsymbol{k})\ln[n_\sigma(\boldsymbol{k})] + [1 - n_\sigma(\boldsymbol{k})]\ln[1 - n_\sigma(\boldsymbol{k})]\}, \tag{1.1.4}$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数. 在平衡态，费米液体的自由能 $F=E-TS$ 是准粒子分布函数 $n_\sigma(\boldsymbol{k})$ 的极小值. 在保持准粒子总数 N 不变的条件下，

$$\delta N = 0, \tag{1.1.5}$$

如果对自由能 F 求变分并令其为零，便可以得到在平衡态准粒子的分布函数为费米分布函数

$$n_\sigma(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\mathrm{e}^{[\varepsilon_\sigma(\boldsymbol{k})-\mu]/k_B T} + 1}, \tag{1.1.6}$$

其中 μ 是化学势，即增加一个粒子所引起的自由能的改变，

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}. \tag{1.1.7}$$

然而应该注意的是根据(1.1.2)和(1.1.3)所体现的泛函关系，准粒子能量 $\varepsilon_\sigma(\boldsymbol{k})$ 也应是准粒子分布 $n_\sigma(\boldsymbol{k})$ 的泛函. 所以，实际上(1.1.6)式隐含着一个复杂的泛函关系.

为了较好地分析费米液体低能激发态的物理性质，朗道对能量的变化 δE 的描述精确到了 δn 的二级项，即

$$\frac{\delta E}{V}=\sum_{\sigma}\int\varepsilon_{\sigma}^{0}(\boldsymbol{k})\delta n_{\sigma}(\boldsymbol{k})\frac{\mathrm{d}^{3}k}{(2\pi)^{3}}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\sigma,\sigma'}\int f_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\delta n_{\sigma}(\boldsymbol{k})\delta n_{\sigma'}(\boldsymbol{k}')\frac{\mathrm{d}^{3}k}{(2\pi)^{3}}\frac{\mathrm{d}^{3}k'}{(2\pi)^{3}},\tag{1.1.8}$$

其中 $\varepsilon_{\sigma}^{0}(\boldsymbol{k})$是处在平衡态时准粒子的能量，函数 $f_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$是能量的二次泛函微商

$$f_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\equiv\frac{\delta^{2}(E/V)}{\delta n_{\sigma}(\boldsymbol{k})\delta n_{\sigma'}(\boldsymbol{k}')}=f_{\sigma'\sigma}(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}).\tag{1.1.9}$$

在相互作用趋于零时，f 函数也趋于零，所以它又被称为“相互作用函数”.(1.1.3)式中的准粒子能量 $\varepsilon_{\sigma}(\boldsymbol{k})$也可用它表示，

$$\varepsilon_{\sigma}(\boldsymbol{k})=\varepsilon_{\sigma}^{0}(\boldsymbol{k})+\sum_{\sigma'}\int f_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\delta n_{\sigma'}(\boldsymbol{k}')\frac{\mathrm{d}^{3}k'}{(2\pi)^{3}}.\tag{1.1.10}$$

在费米能级附近，准粒子的能量遵守近似式

$$\varepsilon_{\sigma}^{0}(\boldsymbol{k})=\mu_{0}+\hbar^{2}(k^{2}-k_{\mathrm{F}}^{2})/2m^{*}\approx\mu_{0}+\hbar v_{\mathrm{F}}(k-k_{\mathrm{F}}),\tag{1.1.11}$$

其中 v_{F} 是在费米面上的准粒子速率，m^{*} 是准粒子的有效质量. 由于相互作用，m^{*} 和粒子的质量 m 存在着差别，这可以通过相互作用函数 f 来表示. 朗道认为，在低温下如果费米液体流动，则准粒子和真实粒子具有相同的动量密度和粒子数目通量，从而可以得到关系式

$$\sum_{\sigma}\int n_{\sigma}(\boldsymbol{k})\frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m}\frac{\mathrm{d}^{3}k}{(2\pi)^{3}}=\sum_{\sigma}\int n_{\sigma}(\boldsymbol{k})\frac{1}{\hbar}\nabla_{k}\varepsilon_{\sigma}(\boldsymbol{k})\frac{\mathrm{d}^{3}k}{(2\pi)^{3}},\tag{1.1.12}$$

利用变分后可得

$$\sum_{\sigma}\int\delta n_{\sigma}(\boldsymbol{k})\frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m}\frac{\mathrm{d}^{3}k}{(2\pi)^{3}}=\sum_{\sigma}\int\frac{1}{\hbar}[\delta n_{\sigma}(\boldsymbol{k})\nabla_{k}\varepsilon_{\sigma}(\boldsymbol{k})-\delta\varepsilon_{\sigma}(\boldsymbol{k})\nabla_{k}n_{\sigma}(\boldsymbol{k})]\frac{\mathrm{d}^{3}k}{(2\pi)^{3}},$$

考虑对费米面附近的波矢有 $\nabla_{k}n_{\sigma}(\boldsymbol{k})\approx-\delta[\varepsilon_{\sigma}(\boldsymbol{k})-\varepsilon_{\mathrm{F}}]\nabla_{k}\varepsilon_{\sigma}(\boldsymbol{k})$，最后可以得到准粒子和真实粒子质量之间的关系式，

$$\frac{1}{m^{*}}=\frac{1}{m}-\frac{2k_{\mathrm{F}}}{(2\pi)^{3}\hbar^{2}}\int_{\mathrm{F.S.}}\mathrm{d}\Omega_{k}\cos\theta f(\cos\theta),\tag{1.1.13}$$

上式中“F.S.”表示在费米面上对立体角的积分，$f(\cos\theta)$表示对 $f_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$的自旋角标分别求和，$\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$都被限制在费米面上，$\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$之间的夹角为 θ.

相互作用函数 $f_{\sigma\sigma'}$ 与自旋变量的关系可一般表示为直接部分 f_{d} 和交换部分 f_{x}，即

$$f_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=f_{\mathrm{d}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')+f_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\delta_{\sigma\sigma'}.\tag{1.1.14}$$

费米液体的许多物性都是通过准粒子的分布函数来表现，可以用相互作用函数来表示：

(i) 比热

$$c_{V}=\frac{\pi^{2}}{3}k_{\mathrm{B}}^{2}N(\mu)T,\tag{1.1.15}$$

其中 $N(E)$是态密度

$$N(E)=\sum_{\sigma}N_{\sigma}(E)=\frac{1}{(2\pi)^3}\sum_{\sigma}\int \mathrm{d}^3k\delta[E-\varepsilon_{\sigma}^{0}(\boldsymbol{k})], \qquad (1.1.16)$$

用有效质量表示则为

$$N(\mu)=\frac{m^* k_{\mathrm{F}}}{\pi^2\hbar^2}. \qquad (1.1.17)$$

(ii) 压缩率 κ 和声速 v_{s} 都可用 $\partial\mu/\partial N$ 表示,

$$\kappa^{-1}=N\frac{\partial\mu}{\partial N}, \qquad (1.1.18)$$

$$v_{\mathrm{s}}^2=\frac{1}{mn\kappa}=\frac{N}{m}\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right),\quad n\equiv\frac{N}{V}, \qquad (1.1.19)$$

而

$$\frac{\partial\mu}{\partial N}=\frac{\pi^2\hbar^2}{Vm^* k_{\mathrm{F}}}+\frac{1}{4\pi V}\int_{\mathrm{F.S.}}\mathrm{d}\Omega_k f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'). \qquad (1.1.20)$$

(iii) 自旋磁化率 χ 表示为

$$\frac{1}{\chi}=\left(\frac{m}{\hbar e}\right)^2\left[\frac{4\pi^2\hbar^2}{m^* k_{\mathrm{F}}}+\frac{1}{2\pi}\int_{\mathrm{F.S.}}\mathrm{d}\Omega_k f_x(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\right]. \qquad (1.1.21)$$

对于非平衡态,当外界扰动在时空的变化相对缓慢时,即变化的特征长度远大于费米面上粒子的德布罗意波长 $1/k_{\mathrm{F}}$ 时,准粒子的运动和经典粒子的运动相似,朗道假设准粒子分布函数满足玻尔兹曼方程,

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\sum_{\alpha}\frac{\partial\varepsilon}{\partial k_{\alpha}}\frac{\partial n}{\partial r_{\alpha}}-\sum_{\alpha}\frac{\partial\varepsilon}{\partial r_{\alpha}}\frac{\partial n}{\partial k_{\alpha}}=I(n), \qquad (1.1.22)$$

其中 $I(n)$代表碰撞项,反映了由相互作用造成的准粒子的产生或湮没.在低温下准粒子的寿命较长,如果考虑周期相对较短的物理过程,通常碰撞项可以被忽略.利用玻尔兹曼方程以及准粒子的能量与分布函数的关系(1.1.10)式,可以得到费米液体的粒子密度涨落有平面波形式的解 $\delta n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\propto\delta(k-k_{\mathrm{F}})\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega_k t)]$.由于色散关系是线性的,这种激发模式称为零声.如果相互作用较弱并且是各项同性的,零声速度约为费米速度 v_{F}.零声等这一类型的激发需要系统中多个粒子的参与,所以称为集体激发,属于玻色型的激发.零声是由相互作用引起的,为费米液体所独具,在理想费米气体中不存在.在经典的气体中也存在着声波,称为第一声.第一声和零声的主要区别在于,第一声的周期比准粒子的寿命长,因而可以用经典的流体力学来处理,这个区域被称为流体力学区域;而零声的周期较短,相比较准粒子的寿命可以近似看作无穷大,碰撞项可以被忽略,所以这个区域被称为无碰撞区域.在 §2.8 将讲到在电子系统中由于相互作用是有长程性的库仑相互作用,电子密度涨落的本征激发模式是等离体子而不是零声,它们的主要区别在于等离体子的频率在长波极限下不为零.

朗道的费米液体理论是一种唯象理论，是针对电中性的^{3}He 系统提出的. 事实证明费米液体理论也同样适用于许多其他的多费米子系统，包括金属中的多电子系统等. 针对多电子系统，Silin 等对费米液体理论进行了特别的推广[2]. 费米液体理论的基础是建立在有相互作用系统和无相互作用系统的相似性上，在实际的系统中这种相似性往往存在. 但是相互作用也可能导致系统在低温下发生相变，系统的激发态结构会发生改变，与无相互作用系统的基态和激发态性质有本质的差别，此时费米液体理论就不再适用. 在后面的章节中将遇到多个费米液体理论成功以及不成功的例子.

§1.2　托马斯-费米近似与密度泛函方法

在量子力学中的矩阵力学与波动力学建立后不久，托马斯（Thomas）[3] 和费米[4] 提出了处理多电子问题的密度泛函分析方法，被称为托马斯-费米近似. 他们用电子在空间的密度分布函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 来描述系统的运动状态，认为势能（包括电子间相互作用）是具有电荷密度 $-e\rho(\boldsymbol{r})$ 的经典系统的势能，而动能则是具有相同密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的理想费米子系统的动能. 于是，可以把系统总能量用 $\rho(\boldsymbol{r})$ 表示为

$$E=\int\frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r-\int e\rho(\boldsymbol{r})\phi_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r+\iint\frac{e^2\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{2|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r', \tag{1.2.1}$$

其中 $\phi_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})$ 为外场势，而总电子数为

$$N=\int\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r. \tag{1.2.2}$$

在基态，电子的密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ 应在保证总电子数(1.2.2)式的条件下使能量 E 取极小值. 于是对系统总能量取变分，可以得到在基态电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 满足方程

$$\rho(\boldsymbol{r})=\frac{1}{3\pi^2\hbar^3}[2me(\phi(\boldsymbol{r})-\phi_0)]^{\frac{3}{2}}, \tag{1.2.3}$$

其中 ϕ_0 是一个常数，$-e\phi_0$ 对应着系统的化学势，而 ϕ 是总电场的势函数

$$\phi(\boldsymbol{r})\equiv\phi_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})-\int\frac{e}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rho(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3r'. \tag{1.2.4}$$

在基态，处在费米面上的电子的动能是化学势与总的电势能之差 $e(\phi-\phi_0)$. 可以把(1.2.4)式中的第二项记为 ϕ_e，它代表电子产生的静电势场，满足泊松方程

$$\nabla^2\phi_e=4\pi e\rho(\boldsymbol{r}). \tag{1.2.5}$$

可以由联立方程组(1.2.3)、(1.2.4)和(1.2.5)解出基态的电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$.

现在用托马斯-费米近似来处理一个静电荷 $\bar{e}$ 在电子气中所诱发产生的势，如图 1.2.1 所示. 设 $\bar{e}$ 所诱生的势为 $\phi(\boldsymbol{r})$，电子气中电子浓度的改变应是

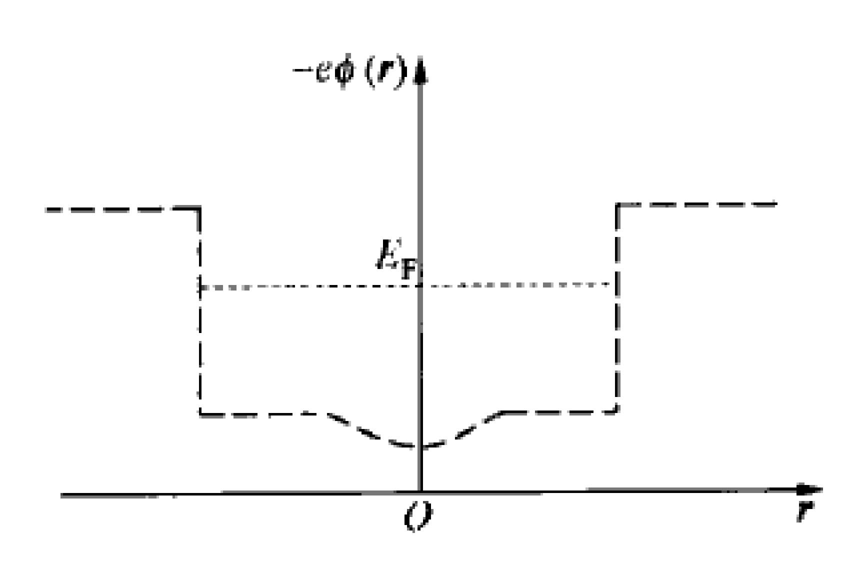


图 1.2.1 电子气中的势场 $\phi(r)$示意
(电子气被束缚在一方形势阱中,在原点有一静电荷 $\tilde{e}>0$)

$$\Delta\rho(\boldsymbol{r}) = \int N(E)\{f[E - e\phi(\boldsymbol{r})] - f(E)\}\mathrm{d}E, \tag{1.2.6}$$

其中 $f(E)$是费米分布函数,$N(E)$是态密度. 当$|e\phi(\boldsymbol{r})|$很小并且 $k_BT \ll E_F$ 时,(1.2.6)式可写成

$$\Delta\rho(\boldsymbol{r}) \approx N(E_F)e\phi(\boldsymbol{r}), \tag{1.2.7}$$

其中 $N(E_F)$是在费米能的态密度. 将(1.2.7)式代入泊松方程就得

$$\nabla^2\phi(\boldsymbol{r}) = -4\pi\tilde{e}\delta(\boldsymbol{r}) + 4\pi e^2N(E_F)\phi(\boldsymbol{r}), \tag{1.2.8}$$

这里外电荷 $\tilde{e}$ 的位置被定为原点.

把 $\phi(\boldsymbol{r})$作傅氏展开

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V}\sum_k \phi_k \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}},$$

代入(1.2.8)就得

$$\phi_k = \frac{4\pi\tilde{e}}{k^2 + \lambda^2},$$
$$\lambda^2 = 4\pi e^2 N(E_F), \tag{1.2.9}$$

最后在坐标空间可以得到

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \frac{\tilde{e}}{r}\mathrm{e}^{-\lambda r}. \tag{1.2.10}$$

拿(1.2.10)式与通常的裸库仑势相比,我们看到电子气使得外电荷 $\tilde{e}$ 诱生的势 $\phi(\boldsymbol{r})$多了一个 $\mathrm{e}^{-\lambda r}$ 的因子,表明电子气对被它包围的任何电荷都有一定的屏蔽作用. (1.2.10)式中的常数 λ,有时写作 λ_{TF},反映屏蔽作用的强弱,被称为屏蔽波矢,它的倒数被称为屏蔽长度. 把自由电子气的态密度代入(1.2.9)式就得

$$\lambda^2 = \frac{4me^2}{\hbar^2}\left(\frac{3\rho_0}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{1.2.11}$$

其中 ρ_0 是电子气的平均浓度.

把电子气体中电势场的傅氏系数 ϕ_k 与常用的裸库仑势的傅氏系数 $V_k = 4\pi\tilde{e}/k^2$ 相比较,就可看出电子气相当于一种介质,其静态介电函数 ε 与 k 有关,满足:

$$\phi_k = \frac{4\pi\tilde{e}}{\varepsilon(k)k^2}, \quad \varepsilon(k) = 1 + \frac{\lambda^2}{k^2}. \tag{1.2.12}$$

在托马斯-费米近似和密度泛函方法中,所有物理量都是用电子密度分布函数来表示的.针对电子密度分布函数能否准确反映出电子系统物理性质的问题,Hohenberg 和 Kohn[5]指出,电子系统基态的密度分布函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 与哈密顿量及外势场 $\phi(\boldsymbol{r})$ 有一一对应的关系.其证明如下:

设在外场 ϕ_1 下的哈密顿量 H_1 的基态波函数为 $|\psi_1\rangle$,其密度分布函数为 $\rho_1(\boldsymbol{r})$;另有一个外场 $\phi_2\neq\phi_1$,它对应的哈密顿量为 H_2,基态波函数为 $|\psi_2\rangle$,密度分布为 $\rho_2(\boldsymbol{r})$.由基态能量的定义有

$$E_1 = \langle\psi_1 \mid H_1 \mid \psi_1\rangle, \quad E_2 = \langle\psi_2 \mid H_2 \mid \psi_2\rangle, \tag{1.2.13}$$

$$E_1 < \langle\psi_2 \mid H_1 \mid \psi_2\rangle, \quad E_2 < \langle\psi_1 \mid H_2 \mid \psi_1\rangle, \tag{1.2.14}$$

其中

$$H_2 = H_1 + \phi_2 - \phi_1. \tag{1.2.15}$$

如果有 $\rho_1(\boldsymbol{r})=\rho_2(\boldsymbol{r})$,那么对应外场之差 $\phi_1-\phi_2$ 有

$$\begin{aligned}\langle\psi_2 \mid \phi_1 - \phi_2 \mid \psi_2\rangle &= \int\rho_2(\boldsymbol{r})(\phi_1-\phi_2)\mathrm{d}^3r \\ &= \int\rho_1(\boldsymbol{r})(\phi_1-\phi_2)\mathrm{d}^3r = \langle\psi_1 \mid \phi_1-\phi_2 \mid \psi_1\rangle.\end{aligned} \tag{1.2.16}$$

代入(1.2.14)和(1.2.15)两式就得到

$$E_1 < E_2 + \langle\psi_1 \mid \phi_1 - \phi_2 \mid \psi_1\rangle. \tag{1.2.17}$$

另一方面,因 $|\psi_2\rangle$ 是对应 H_2 的基态,故有

$$E_2 = \langle\psi_2 \mid H_2 \mid \psi_2\rangle < \langle\psi_1 \mid H_2 \mid \psi_1\rangle = E_1 + \langle\psi_1 \mid \phi_2 - \phi_1 \mid \psi_1\rangle, \tag{1.2.18}$$

移项得

$$E_1 > E_2 + \langle\psi_1 \mid \phi_1 - \phi_2 \mid \psi_1\rangle. \tag{1.2.19}$$

显然,不等式(1.2.17)与(1.2.18)矛盾,所以前提条件(1.2.16)式是不能成立的,这就是说,当 $\phi_1\neq\phi_2$ 时必有 $\rho_1(\boldsymbol{r})\neq\rho_2(\boldsymbol{r})$.基态的密度函数与哈密顿量及外势场一一对应.这样电子系统的基态能量与电子密度分布函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 相对应,可写为

$$E = [\rho(\boldsymbol{r})], \tag{1.2.20}$$

但是这只适用于基态.所以密度分析方法只能用来解决基态能量及密度分布问题,这是它的局限性.

§1.3 全同粒子波函数表示与哈特里-福克近似

利用密度泛函方法虽然可以计算各种物理量,但是无法给出系统的波函数.哈

特里(Hartree)[6]和福克(Fock)[7]提出可以用和理想系统结构相同的全同粒子波函数来解决多电子问题的方法. 哈特里采用的是对称的全同粒子波函数

$$\psi_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\phi_1(\boldsymbol{r}_1)\phi_2(\boldsymbol{r}_2)\cdots\phi_N(\boldsymbol{r}_N),\tag{1.3.1a}$$

但是哈特里波函数并不满足费米子波函数的反对称性质,所以福克提出应该用反对称的全同粒子波函数

$$\psi_{\mathrm{F}}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_1(\boldsymbol{r}_1) & \cdots & \phi_1(\boldsymbol{r}_N)\\ \vdots & & \vdots\\ \phi_N(\boldsymbol{r}_1) & \cdots & \phi_N(\boldsymbol{r}_N)\end{vmatrix},\tag{1.3.1b}$$

在这里坐标 $\boldsymbol{r}$ 中包含了自旋变量. 单粒子波函数 ϕ_i 是满足正交归一性的函数组

$$\int\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=\delta_{ij}\tag{1.3.2}$$

(关于哈特里近似可参看[8], § 12.2.3). 由于福克波函数满足反对称性,在此详细介绍福克近似,全称为哈特里-福克(Hartree-Fock, H-F)近似.

系统的哈密顿量可以写成单粒子能量与相互作用之和,

$$H=\sum_{i=1}^N H_0(\boldsymbol{r}_i)+\frac{1}{2}\sum_{i,j\neq i}^N\frac{e^2}{r_{ij}},$$

其中单粒子的哈密顿量为 $H_0(\boldsymbol{r}_i)=\frac{p_i^2}{2m}+U(\boldsymbol{r}_i)$, $r_{ij}=|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|$, $U(\boldsymbol{r}_i)$ 为外势场. H 在福克波函数上的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{H}=&\sum_{i=1}^N\int\phi_i^*(\boldsymbol{r})H_0\phi_i(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r+\sum_{i,j\neq i}^N\frac{1}{2}\iint|\phi_i(\boldsymbol{r}_1)|^2\frac{e^2}{r_{12}}|\phi_j(\boldsymbol{r}_2)|^2\mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2\\&-\sum_{i,j\neq i}^N\frac{1}{2}\iint\phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\phi_j(\boldsymbol{r}_1)\phi_i(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2,\end{aligned}\tag{1.3.3}$$

此式中前两项与哈特里近似相同,而第三项是反对称波函数所特有的,反映了两个电子在相互作用之后交换了彼此的轨道,因而这一项被称为交换能. 由于电子之间的库仑相互作用与自旋无关,所以在电子气体中相互作用不改变电子的自旋,因此交换能只存在于两个自旋相同的电子之间.

在 H-F 近似中,单粒子波函数 ϕ_i 是待定的. 对于基态,单粒子波函数应当在满足正交和归一化条件(1.3.2)式下使得能量平均值 $\overline{H}$ 为极小值. 因此,对 $\overline{H}$ 求 ϕ_i 的变分就得到在基态单粒子波函数应当满足的方程

$$\begin{aligned}&\left[H_0(\boldsymbol{r}_1)+\sum_{j=1}^N\int\frac{e^2}{r_{12}}|\phi_j(\boldsymbol{r}_2)|^2\mathrm{d}^3r_2\right]\phi_i(\boldsymbol{r}_1)\\&\qquad-\sum_{j=1}^N\left[\int\frac{e^2}{r_{12}}\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_i(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}^3r_2\right]\phi_j(\boldsymbol{r}_1)=E_i\phi_i(\boldsymbol{r}_1),\end{aligned}\tag{1.3.4}$$

称为福克方程或哈特里-福克方程. (1.3.4)式中第三项也可写成以下的形式

$$-\left[\sum_{j=1}^{N}\int \frac{e^2}{r_{12}}\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_i(\boldsymbol{r}_2)\frac{\phi_j(\boldsymbol{r}_1)}{\phi_i(\boldsymbol{r}_1)}\mathrm{d}^3r_2\right]\phi_i(\boldsymbol{r}_1), \tag{1.3.5}$$

其中方括号[　]中的量可以看成一个形式上的“势”，被称为交换势，可记为 V_{ex}. 但应注意到，它是比较复杂的算符，并不是通常意义下的定域势.

解方程(1.3.4)的具体方法可以是自洽的迭代计算法. 先用一组 $\phi_i^{(0)}$ 算出相应的 $V_{\text{ex}}^{(0)}$ 和电子相互作用库仑势 $V_{\text{c}}^{(0)}$（方程(1.3.4)中第二项），代入 H-F 方程(1.3.4)可解出 $\phi_i^{(1)}$ 循环迭代，直到解出的 $\phi_i^{(n-1)}$ 与输入的 $\phi_i^{(n)}$ 之差可以忽略.

以下考虑一个较简单的例子，即自由电子气的凝胶模型(jellium model)，如图1.3.1. 在这个模型中，电子可以在体积为 V 的空间内自由运动. 在这个空间中，同时存在有密度为 $\rho=\left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right)^{-1}$ 的均匀分布的正电荷“凝胶”，而正电荷总数与电子总数相等，其中 r_s 是一个电子平均所占体积的等效半径，通常用原子单位来表示.

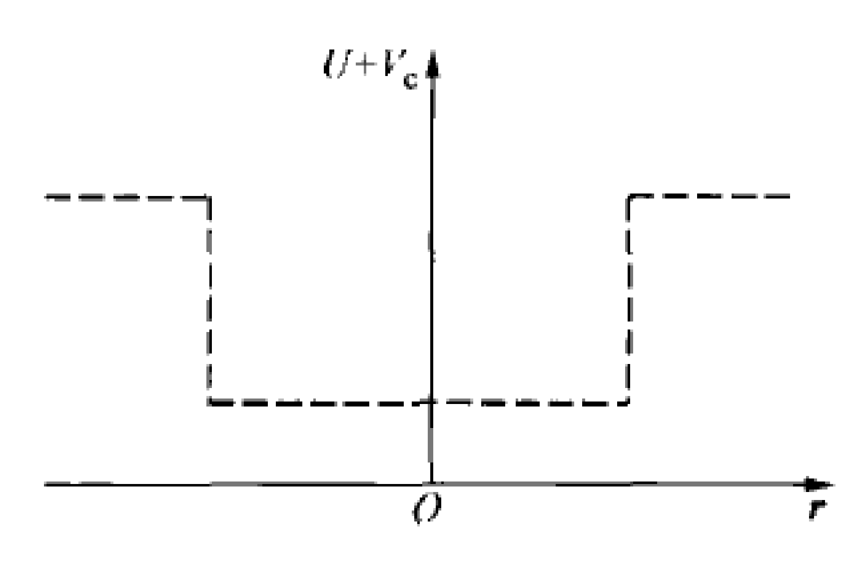


图 1.3.1　凝胶模型中的势场(在方形势阱中)

现在来解凝胶模型中的电子波函数. 假设基态的单粒子波函数是平面波形式，

$$\phi_i^{(0)}=\phi_{k,\sigma}=\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}}{\sqrt{V}}F(\sigma), \tag{1.3.6}$$

其中 $|\boldsymbol{k}|\leqslant k_{\text{F}}=(3\pi^2\rho)^{1/3}$，自旋部分的波函数为

$$F(\uparrow)=\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix},\quad F(\downarrow)=\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}.$$

将(1.3.6)式代入哈特里-福克方程(1.3.4)式后可以判断它是否为自洽解，显然用它计算的电子间的库仑作用势(有时又称为哈特里势)与正电荷背景所产生的势 U 相抵消，即 $U+V_c=0$. 于是在哈特里-福克方程的哈密顿量中，除了动能项外只需要考虑交换势 $V_{\text{ex}}^{(0)}$，即

$$V_{\text{ex},k}=-\sum_{|k'|<k_{\text{F}}}\int_V \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|\,V}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\mathrm{d}^3r.$$

可以看出，在平面波近似下得到的交换势 $V_{\text{ex},k}$ 是一个与坐标无关的常数，因此在凝胶模型中平面波解是一个哈特里-福克方程的自洽解.

可以进一步计算交换势 $V_{\text{ex},k}$，记 $\boldsymbol{R}\equiv\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$，并把对波矢的求和变成积分形式，

$$\sum_{|k'|<k_F} \to V\int_{k'<k_F} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3},$$

可以得到

$$\int_{k'<k_F} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} d^3k = \frac{4\pi}{R^3}\int_0^{k_F R} x\sin x dx = \frac{4\pi}{R^3}(\sin k_F R - k_F R\cos k_F R),$$

再完成对方位角 $\hat{\boldsymbol{r}}$ 的积分后就得到

$$V_{ex,\boldsymbol{k}} = -\int (4\pi R^2 dR)\frac{e^2}{R}\rho_{ex,\boldsymbol{k}}(R), \tag{1.3.7}$$

其中

$$\rho_{ex,\boldsymbol{k}}(R) = \frac{\sin kR}{2\pi^2 kR^4}(\sin k_F R - k_F R\cos k_F R).$$

这相当于围绕着波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的电子总有一圈密度为 $\rho_{ex,\boldsymbol{k}}$ 的电荷作用于它. 当 $R\to 0$ 时,可以得到 $\rho_{ex,\boldsymbol{k}}=\rho/2$,这是由于同自旋的电子不能在空间同一点出现所造成的.

交换势的形式(1.3.7)也可以写成另一种形式,将$\frac{e^2}{r}$作傅氏变换后可以得到

$$V_{ex,\boldsymbol{k}} = -\frac{1}{8\pi^3}\int_{k'<k_F} d^3k' \frac{4\pi e^2}{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|^2}, \tag{1.3.8}$$

完成积分得到

$$V_{ex,\boldsymbol{k}} = -\frac{e^2 k_F}{2\pi}\left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k_F k}\ln\left|\frac{k_F + k}{k_F - k}\right|\right). \tag{1.3.9}$$

由此再次可以看出,由从平面波假设出发的波函数(1.3.6)式所推出的交换势是一个不显含空间坐标的势,即与电子的位置无关,因此与(1.3.6)式没有矛盾,符合自洽方法的要求.

这样,可以得到单个电子的能量为

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi}\left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k_F k}\ln\left|\frac{k_F + k}{k_F - k}\right|\right). \tag{1.3.10}$$

可以进一步计算交换能,即交换势的平均值

$$\overline{E}_{ex} = \int_0^{k_F} V_{ex,\boldsymbol{k}} d^3\boldsymbol{k}\Big/\left(\frac{4\pi}{3}k_F^3\right) = -\frac{3}{2\pi}e^2 k_F = -\frac{1.832}{r_s}R_y \propto \rho^{1/3}, \tag{1.3.11}$$

以及电子的平均能量

$$\epsilon = \left(\overline{E}_k + \frac{1}{2}\overline{E}_{ex}\right) = \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s}\right)Ry, \tag{1.3.12}$$

其中 Ry 是里德伯能量,在原子单位制中是能量单位.

如果把(1.3.7)式中的 $\rho_{ex,\boldsymbol{k}}(R)$ 也对 $\boldsymbol{k}$ 求平均则可得

$$\bar{\rho}_{ex}(R) = -\frac{9}{2}\rho\left[\frac{k_F R\cos k_F R - \sin k_F R}{(k_F R)^3}\right]^2. \tag{1.3.13}$$

因此从交换能的角度看,在自由电子气中,在一个电子周围 R 处的电子密度应是

$$\bar{\rho}(R)=\rho+\bar{\rho}_{ex}(R)=\rho\left\{1-\frac{9}{2}\left[\frac{k_F R\cos k_F R-\sin k_F R}{(k_F R)^3}\right]^2\right\}. \quad (1.3.14)$$

如图 1.3.2 所示，由于自旋相同的电子互相回避造成 $\bar{\rho}(0)=\frac{\rho}{2}$，这种现象称为“交换穴”，和泡利不相容定理是一致的.

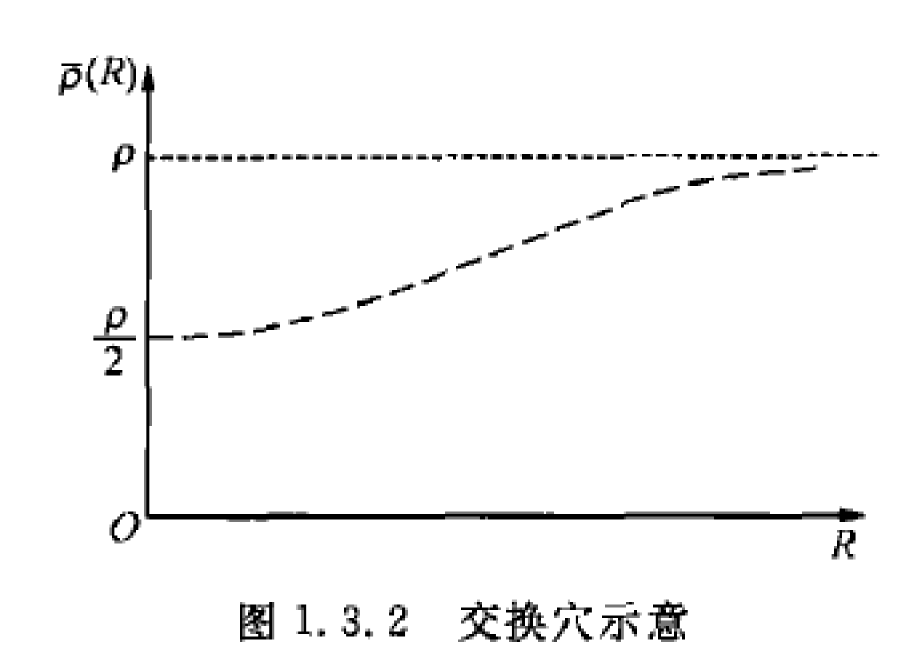


图 1.3.2　交换穴示意

在 H-F 方程(1.3.4)式中的常数 E_i 是利用变分原理时引入的拉氏乘子. 在单粒子的量子力学问题中，变分后引入的拉氏乘子对应于能量本征值. 但是在多电子问题中，常数 E_i 还是不是单粒子的能量本征值呢?

要回答这个问题，可以把(1.3.4)式乘以 $\phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)$并对 $\boldsymbol{r}_1$ 积分，得到

$$E_i=\int\phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)H_0(\boldsymbol{r}_1)\phi_i(\boldsymbol{r}_1)\mathrm{d}^3r_1+\sum_{j=1}^{N}\iint|\phi_i(\boldsymbol{r}_1)|^2\frac{e^2}{r_{12}}|\phi_j(\boldsymbol{r}_2)|^2\mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2$$

$$-\sum_{j=1}^{N}\iint\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_j(\boldsymbol{r}_1)\frac{e^2}{r_{12}}\phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_i(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2. \quad (1.3.15)$$

与(1.3.3)式比较可以看出，E_i 正好是在去掉一个 ϕ_i 电子后引起的 N 个电子与 $N-1$ 个电子的基态能量差，即 $E_i=\overline{H}(N)-\overline{H}(N-1)$. 比较(1.3.3)和(1.3.15)两式就可看出

$$\overline{H}=\sum_i E_i-E_c-E_{ex}, \quad (1.3.16)$$

也就是说，如果我们把 E_i 当成 ϕ_i 电子的“单电子能量”并累加 E_i，则电子间的库仑作用能与交换能都多算了一次. (1.3.15)与(1.3.16)两式合称为 Koopman 定理[9].

§1.4　电子气的微扰论处理

从§1.3 的讨论可以看到，利用 H-F 近似得到的电子气基态能量的计算结果隐含着当 r_s 大(也就是电子密度小)时电子气发生“铁磁化”的可能性①，而这与实

① 关于电子气“铁磁化”的条件，作为一个练习题请读者自证.

际是矛盾的. 它意味着，在 H-F 近似中可能过高估计了同自旋电子间相互作用与自旋相反电子间相互作用的差异(前者净多一项交换能). 当然，交换能的来源是电子的反对称性(泡利原理)，它的存在应是不容置疑的. 所以问题很可能出在，我们在考虑交换能的同时却忽略了自旋相反的电子波函数之间也可能存在的某种相互关联. 我们下面将用二次量子化的表述来讨论这个问题.

二次量子化即二次算符化，把多粒子系统的粒子数用算符表示. 由于多粒子系统中粒子间相互作用必然伴随着相互转化，用这种方法既可表示粒子的细致状态，又避开了直写单粒子波函数的繁琐，是目前描述多粒子系统最常用的一种方法(可参看[8]，第十五章).

用二次量子化来表示，电子气体的哈密顿量为

$$H = H_0 + H_{\text{int}},$$
$$H_0 = \sum_{k,\sigma}\varepsilon_k a^+_{k,\sigma} a_{k,\sigma} + V_+,$$
$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2V}\sum_{Q\neq 0}\sum_{k_1,\sigma_1}\sum_{k_2,\sigma_2} V_Q a^+_{k_1+Q,\sigma_2} a^+_{k_2-Q,\sigma_2} a_{k_2,\sigma_2} a_{k_1,\sigma_1}, \tag{1.4.1}$$

其中 H_0 是单电子的哈密顿量，V_+ 是凝胶模型中均匀正电荷所产生的势，H_{int} 是电子间的相互作用势，单电子动能为 $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2/2m$，库仑势的傅氏变换为 $V_Q = 4\pi e^2/Q^2$，$a_{k,\sigma}$ 和 $a^+_{k,\sigma}$ 分别是在($\boldsymbol{k},\sigma$)态上电子的湮灭和产生算符，V 为体积. 下面把电子间的相互作用当作微扰哈密顿量来进行计算.

在零级微扰，电子间的相互作用被略去，得到的零级基态就是填满的费米球

$$n_{k,\sigma} = \langle \phi_0 \mid a^+_{k,\sigma} a_{k,\sigma} \mid \phi_0 \rangle = \begin{cases} 0, & k > k_{\text{F}}, \\ 1, & k < k_{\text{F}}, \end{cases} \tag{1.4.2}$$

其中 $k_{\text{F}} = (3\pi^2\rho)^{1/3}$，$\rho$ 是电子密度. 零级基态的能量就是总动能

$$E_{\text{kin}} = \langle \phi_0 \mid \sum_{k,\sigma}\varepsilon_k a^+_{k,\sigma} a_{k,\sigma} \mid \phi_0 \rangle = \sum_{k,\sigma} n_{k,\sigma}\varepsilon_k = \frac{3}{5}NE_{\text{F}} = N\frac{2.21}{r_s^2}Ry. \tag{1.4.3}$$

在一级微扰，基态能量的改变就是电子间的库仑作用在零级基态上的平均值，即

$$\Delta E^{(1)} = \langle \phi_0 \mid H_{\text{int}} \mid \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 \mid \frac{1}{2V}\sum_{Q\neq 0}\sum_{k_1,\sigma_1}\sum_{k_2,\sigma_2} V_Q a^+_{k_1+Q,\sigma_2} a^+_{k_2-Q,\sigma_2} a_{k_2,\sigma_2} a_{k_1,\sigma_1} \mid \phi_0 \rangle. \tag{1.4.4}$$

电子间的相互作用可以用图 1.4.1 来表示，其中箭头代表产生算符，箭尾代表消灭算符，虚线代表相互作用. 对 $\Delta E^{(1)}$ 有贡献的项必须满足两个 a 的下标与两个 a^+ 的下标相同，这就意味着四根代表产生和湮没的线应首尾相接成封闭的图形. 可以有两种首尾相接的情况：

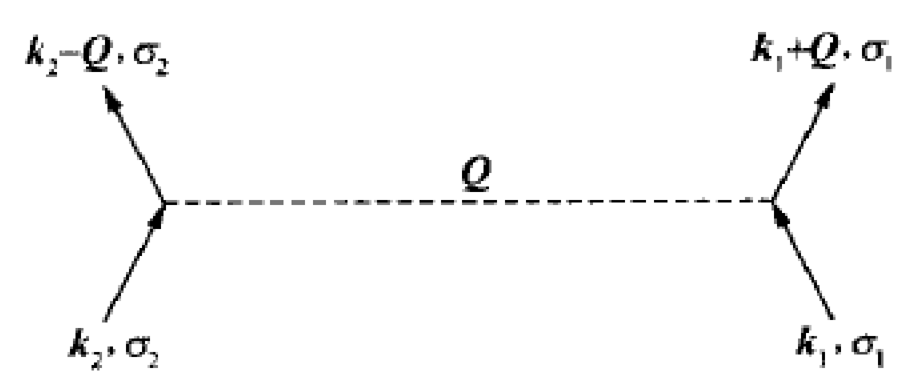


图 1.4.1 库仑相互作用的图表示

(a) 如图 1.4.2, $\boldsymbol{Q}=0$ 项对 $\Delta E^{(1)}$ 的贡献是

$$\frac{1}{2V}\sum_{k_1,\sigma_1}\sum_{k_2,\sigma_2} n_{k_2,\sigma_2} n_{k_1,\sigma_1} V_0,$$

可以看出它与均匀正电荷背景产生的势 V_+ 正好抵消.

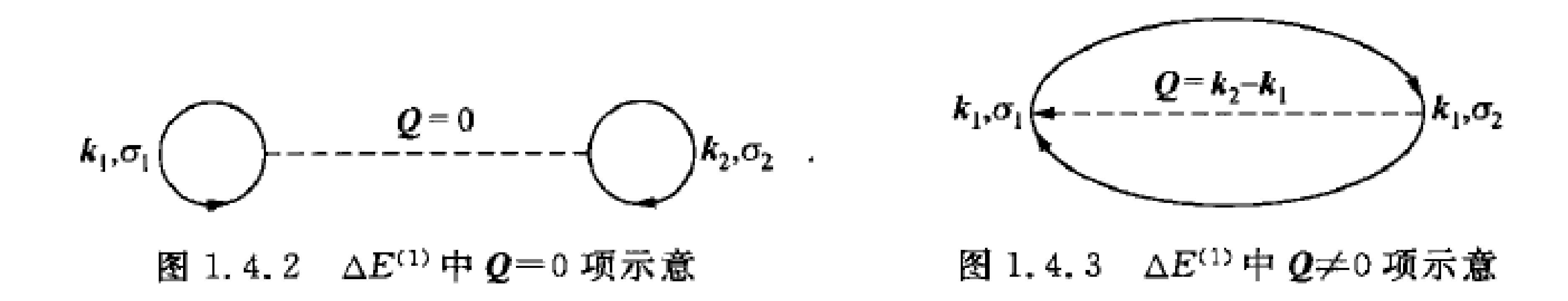


图 1.4.2 $\Delta E^{(1)}$ 中 $\boldsymbol{Q}=0$ 项示意　　图 1.4.3 $\Delta E^{(1)}$ 中 $\boldsymbol{Q}\neq 0$ 项示意

(b) 如图 1.4.3, $\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1$ 项对 $\Delta E^{(1)}$ 的贡献是

$$-\frac{1}{2V}\sum_{k_1,\sigma}\sum_{k_2} V_{k_2-k_1} n_{k_2,\sigma} n_{k_1,\sigma},$$

此时两电子自旋相同.

在具体计算以上两项时,采用在计算哈特里-福克近似中交换势时对 $\boldsymbol{k}$ 的积分(1.3.8)及(1.3.11)两式,于是得到

$$E_{\mathrm{ex}}=-\frac{0.916}{r_s}NR_y.$$

可见,H-F 近似相当于把电子间相互作用当作微扰哈密顿量后所得的一级微扰结果.

基态真正的能量与在 H-F 近似下基态能量之差被定义为相关能,它的相对大小反映了 H-F 近似和单电子图像的准确程度. 为了克服 H-F 近似的局限性而得到更准确的相关能,不能只停留在一级微扰,而需要考虑二级微扰对基态能量的修正,

$$\Delta E^{(2)}=\sum_m \frac{1}{E_0-E_m}\langle\phi_0\mid H_{\mathrm{int}}\mid\phi_m\rangle\langle\phi_m\mid H_{\mathrm{int}}\mid\phi_0\rangle, \tag{1.4.5}$$

这里 $|\phi_m\rangle$ 标记在零级微扰系统的激发态,它可以用图 1.4.4 来形象地表示. 由于激发态 $|\phi_m\rangle$ 是基态中两个电子在发生相互作用后系统所处的状态,和基态 $|\phi_0\rangle$ 比较激发态 $|\phi_m\rangle$ 多出了两个激发的电子和空穴,由激发态 $|\phi_m\rangle$ 回到基态 $|\phi_0\rangle$ 有两种可能的过程:

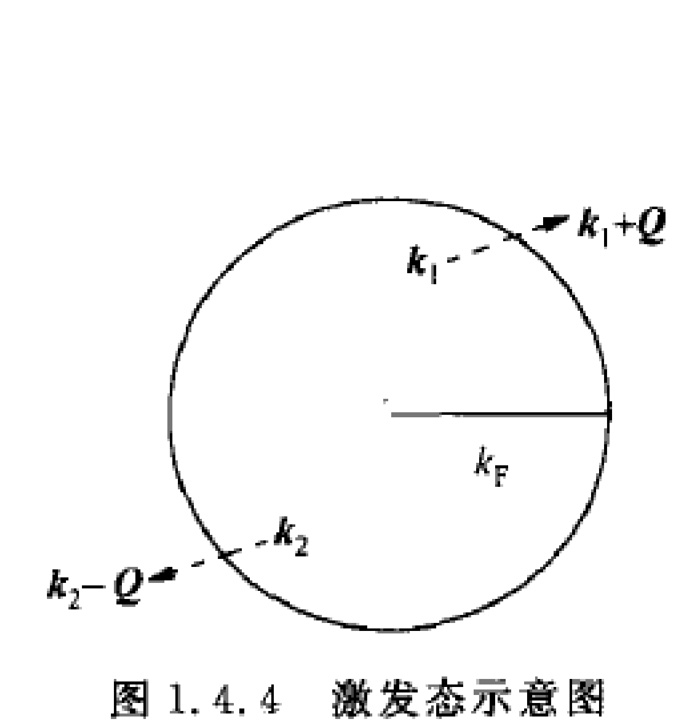


图 1.4.4 激发态示意图

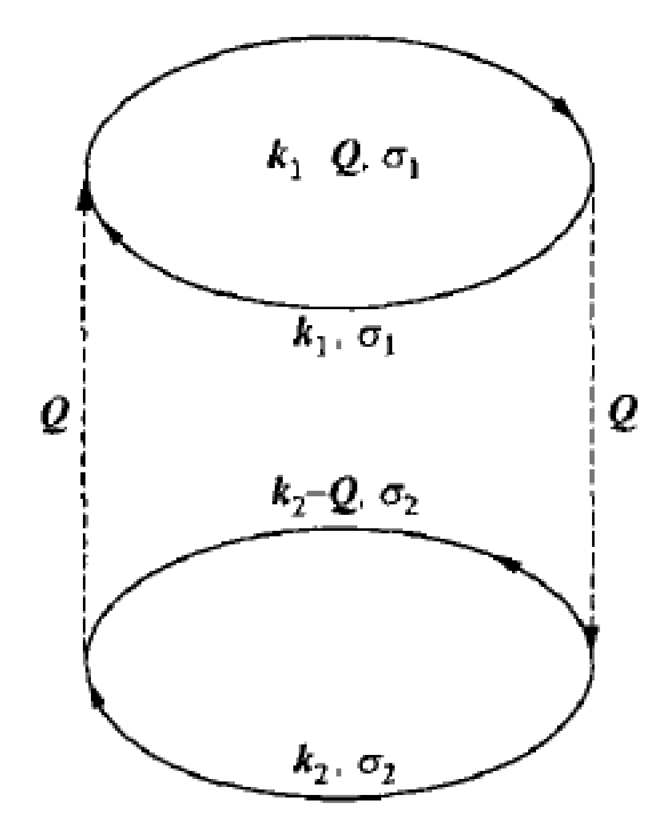


图 1.4.5 直接过程示意

(a) 直接过程：

两个激发电子各自跳回到自己原来在 $\boldsymbol{k}$ 空间的状态，也就是说

$$(\boldsymbol{k}_1,\sigma_1)\rightarrow(\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{Q},\sigma_1)\rightarrow(\boldsymbol{k}_1,\sigma_1),$$

$$(\boldsymbol{k}_2,\sigma_2)\rightarrow(\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{Q},\sigma_2)\rightarrow(\boldsymbol{k}_2,\sigma_2),$$

如图 1.4.5 所示. 在(1.4.5)式直接过程对应的项中，可得分子为

$$V_Q V_{-Q} n_{k_1,\sigma_1} n_{k_2,\sigma_2}(1-n_{k_1+Q,\sigma_1})(1-n_{k_2-Q,\sigma_2}),$$

而分母为

$$E_0-E=\frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2+k_2^2-|\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{Q}|^2-|\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{Q}|^2)=-\frac{\hbar^2}{m}\boldsymbol{Q}\cdot(\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2),$$

考虑到 σ_1 和 σ_2 的组合共有四种可能，故还应乘以因子 4，同时除以对称因子 2 而得

$$-\frac{4}{V^2}\sum_{k_1,k_2,Q}|V_Q|^2\frac{m}{\hbar^2}\frac{n_{k_1}n_{k_2}(1-n_{k_1+Q})(1-n_{k_2-Q})}{2\boldsymbol{Q}\cdot(\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)}. \tag{1.4.6}$$

(b) 交换过程：

两个激发电子各自回跳到对方原来在费米海中留下的空穴，即

$$(\boldsymbol{k}_1,\sigma)\rightarrow(\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{Q},\sigma)\rightarrow(\boldsymbol{k}_2,\sigma),$$

$$(\boldsymbol{k}_2,\sigma)\rightarrow(\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{Q},\sigma)\rightarrow(\boldsymbol{k}_1,\sigma),$$

动量变化关系示于图 1.4.6. 这种过程要求两个电子的自旋相同，可能的组合有两种，即 ↑↑ 和 ↓↓. 因而它在(1.4.5)式中的贡献是

$$\frac{2}{V^2}\sum_{k_1,k_2,Q}V_Q V_{k_2-k_1-Q}\frac{m}{\hbar^2}\frac{n_{k_1}n_{k_2}(1-n_{k_1+Q})(1-n_{k_2-Q})}{2\boldsymbol{Q}\cdot(\boldsymbol{Q}+\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)}. \tag{1.4.7}$$

现在来检查以上结果的收敛性. (1.4.6)和(1.4.7)两式都是对 $\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$ 求和，相当于在 $\boldsymbol{k}$ 空间积分，而 V_Q 正比于 e^2/Q^2，由此可知，求和是否收敛取决于小 Q 时被积函数的发散性，显然(1.4.6)式比(1.4.7)式更危险. 当 Q 小时近似有

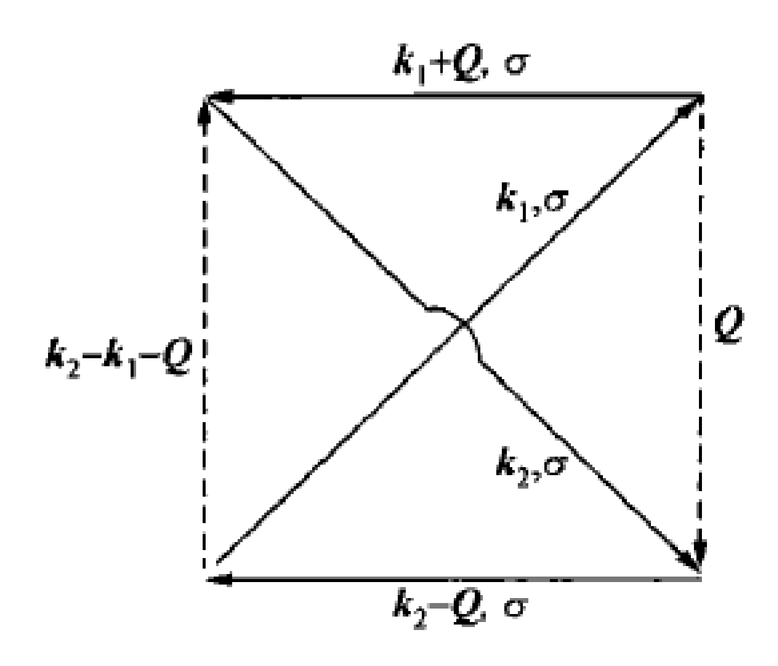


图 1.4.6 交换过程示意

$$\int d^3Q \sim Q^2 dQ, \quad \int n_{k_1}(1-n_{k_1+Q})d^3k_1 \sim Qk_F^2, \quad \int n_{k_2}(1-n_{k_2-Q})d^3k_2 \sim Qk_F^2,$$

所以在(1.4.6)式中对 Q 积分的渐近形式为

$$\int Q^2 \frac{1}{Q^4}\frac{1}{Q}Q^2 dQ \sim \int \frac{dQ}{Q},$$

呈对数发散. 按照同样道理可以得知，当 Q 小时(1.4.7)式并不具有发散性.

由微扰论的一般公式不难看出，微扰的级数越高由直接过程产生的项发散得越厉害. 发散的根本原因在于库仑势的傅氏系数的发散性，$V_Q \sim e^2/Q^2$，它反映了库仑势所具有的长程性质. 一个很自然的思考是，如果把两个电子间的作用势换成一个短程势，不就可以避免发散造成的困难? 但是，换用短程势是否有物理根据呢?

在(1.4.1)式中的 H_{int} 代表电子间的相互作用，当把它写成一次量子化 e^2/r_{ij} 的形式时，意味着 i 和 j 这两个电子在体系中的相互作用就是真空中两个电荷的相互作用. 但事实上 i 和 j 两个电子是处在电子气当中，所以它们的相互作用当然就不同于以真空为介质的"裸库仑势"，而是以电子气为介质的库仑作用势. 也就是说，应该把对电子气产生的介电函数考虑进来. 在§1.2 中讨论了电子气的静态介电函数，但是要处理复杂得多的动态介电屏蔽就必须用下章介绍的格林函数理论方法了.

参考文献

[1] Landau L D. J. Exp. Theor. Phys. (USSR), 30, 1058 [英译文: Sov. Phys. JETP, 1956, 3: 920]; Sov. Phys. JETP, 1957, 5: 101.

[2] Silin V P. Sov. Phys. JETP, 1957, 6: 387, 395.

[3] Thomas L H. Proc. Cambridge Phil. Sov., 1927, 23: 542.

[4] Fermi E. Z. Physik, 1928, 48: 73.

[5] Hohenberg P H, Kohn W. Phys. Rev., 1964, 136: B864; Kohn W. Rev. Mod. Phys., 1999, 71: 1253.

[6] Hartree D R. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1928, 24: 111.
[7] Fock V. Z. Physik, 1930, 61: 126.
[8] 曾谨言. 量子力学,北京:科学出版社,1981.
[9] Koopman T. Physica, 1934, 1: 104.

第一章习题

(1) 证明：自旋是 1/2 的理想费米气体基态不具有铁磁性，即基态总自旋是 0.

(2) 利用托马斯-费米近似和密度泛函方法，推导在凝胶模型里电子对均匀分布在一条直线上的正电荷的屏蔽.

(提示：$\lambda r \gg 1$ 时 $\int \frac{\mathrm{d}^2 k}{4\pi^2}\frac{\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})}{k^2+\lambda^2} \approx \frac{\exp(-\lambda r)}{4\sqrt{2}\lambda r}$)

(3) 求哈密顿量在哈特里-福克波函数上的平均，即推导(1.3.3)式.

(4) 针对有相互作用的玻色子系统，如何采用哈特里-福克近似写出基态的波函数，并且得到 H-F 方程.

(5) 简述为什么在哈特里-福克近似里，由库仑相互作用导致的交换能只能存在于自旋相同的原子间；为什么系统总的能量不等于所有单粒子能量之和.

(6) 依据 H-F 方程论证：当电子密度小(r_s 值很大)时应该发生"铁磁化"转变，即全体电子自旋取向相同时的总能量比电子自旋取向不同时要低，并找出转变条件.

(7) 按照 H-F 近似，$r_s \geqslant 5.46$ 时应该出现铁磁有序，金属 Cs 的 r_s 值为 5.6 却非铁磁性，试解释其原因.

(8) 请证明：对电子气体有恒等式 $[[H_0,\rho_q],\rho_{-q}] = -N\frac{\hbar^2 q^2}{m}$，其中 H_0 是动能项，N 是总电子数，$\rho_q = \sum_{k,\sigma} a^{+}_{k,\sigma} a_{k+q,\sigma}$.

第二章　格林函数方法

从前一章的讨论我们看到，处理多粒子系统的一个关键问题是如何考虑粒子间的相互作用. 由于相互作用引起各个粒子的运动相互关联，“牵一发而动全身”. 如何在考虑粒子间的相互作用后得到多粒子体系的关联函数是多粒子理论的一个核心问题，解决了这个问题就可以得到多粒子系统的各种基本性质.

本章将介绍一种把粒子间相互作用当作微扰，对多粒子系统进行微扰处理的重要理论方法——格林函数方法. 它是由数学物理中处理单粒子运动的格林函数方法发展而来的，是一种可以有效分析微扰论级数展开中任何一项的场论方法.

首先介绍单粒子问题中的格林函数方法.

§2.1　单体问题中的格林函数

一、不含时函数

描述单粒子运动的力学量通常可以用线性厄米算符来表示. 设有一个不含时的线性厄米算符 $\hat{L}(\boldsymbol{r})$，它的本征态方程为

$$\hat{L}(\boldsymbol{r})\varphi_n = \lambda_n\varphi_n. \tag{2.1.1}$$

对应于算符 $\hat{L}$，就可定义出它的格林函数 $G(z,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$，

$$[z-\hat{L}(\boldsymbol{r})]G(z,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \equiv \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{2.1.2}$$

显然，G 可以用 $\hat{L}$ 的正交完备的本征函数集 $|\varphi_n\rangle$ 来表示

$$G = \frac{1}{z-\hat{L}} = \sum_n \frac{|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|}{z-\lambda_n},\quad G(z,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \sum_n \frac{\varphi_n(\boldsymbol{r})\varphi_n^*(\boldsymbol{r}')}{z-\lambda_n}. \tag{2.1.3}$$

如果算符 $\hat{L}$ 是哈密顿算符 H，λ_n 就是能量本征值 E_n. 如果算符 $\hat{L}$ 的所有本征态 $|\varphi_n\rangle$ 已知，则从(2.1.3)式可以得到对应于 $\hat{L}$ 的格林函数.

厄米算符 $\hat{L}$ 的本征值 λ_n 是实数，它的谱有分立的和连续的两种. 在计算格林函数时，对分立谱可以直接用(2.1.3)式中的求和，而对连续谱则需要将求和过渡到积分. 如图 2.1.1 所示，如果是分立谱，则 G 在 $z=\lambda_n$ 有孤立奇点；如果是连续谱时，则 G 在实轴上出现割缝，上(下)岸分别对应着由上(下)半平面趋近于实轴时定义的格林函数 $G^{\pm}$，

$$G^{\pm}(\lambda,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \equiv \lim_{S\to 0}\sum_n \frac{\varphi_n(\boldsymbol{r})\varphi_n^*(\boldsymbol{r}')}{\lambda-\lambda_n \pm \mathrm{i}S}. \tag{2.1.4}$$

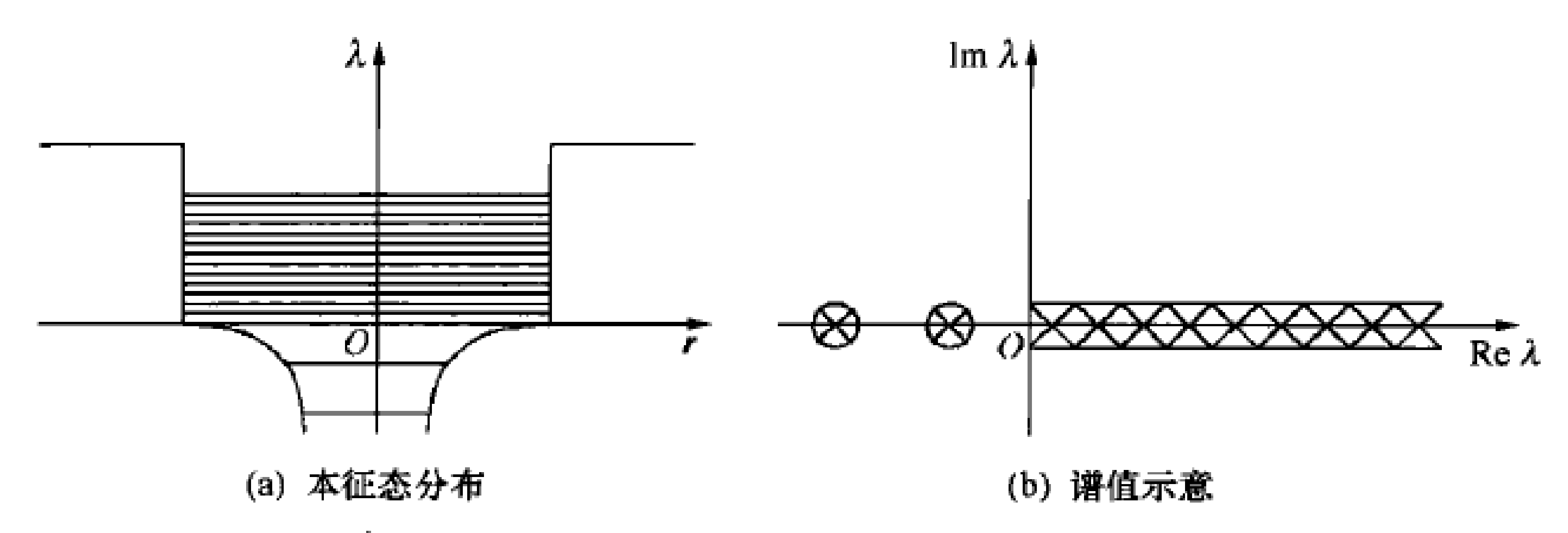


图 2.1.1　在方形与库仑型结合的势阱中，本征态的连续谱与分立谱示意

如果算符 $\hat{L}$ 是哈密顿算符 H，则上下岸之差为

$$G^{+}(E,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')-G^{-}(E,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=-2\pi\mathrm{i}\sum_{n}\varphi_n(\boldsymbol{r})\varphi_n^{*}(\boldsymbol{r}')\delta(E-E_n). \tag{2.1.5}$$

当 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'$ 时，上下岸的虚部分别为

$$\mathrm{Im}G^{\pm}(E,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r})=\mp\pi\sum_{n}|\varphi_n(\boldsymbol{r})|^2\delta(E-E_n). \tag{2.1.6}$$

所以其虚部的对角元之和为

$$\int \mathrm{d}^3 r\,\mathrm{Im}G^{\pm}(E,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r})=\mp\pi\sum_{n}\delta(E-E_n)=\mp\pi N(E), \tag{2.1.7}$$

其中 $N(E)$ 是态密度.

以上是在坐标表象中的格林函数，在一般的表象中，格林函数可写成算符形式，

$$(z-H)G(z)=I\quad(I\text{ 是恒同算符}),$$

$$G(z)=\frac{1}{z-H}, \tag{2.1.8}$$

$$\mathrm{tr}[\mathrm{Im}G(E+\mathrm{i}S)]=-\pi N(E), \tag{2.1.9}$$

其中 tr 是求秩(对角元之和)的意思.

格林函数的用途主要有三处：

(1) 描述它所对应的齐次本征态方程的性质. 我们看到极点的位置对应于本征值，留数对应于本征函数，秩虚部对应于态密度. 因此，求出了格林函数也就得到了对本征态的完整的描述.

(2) 可以利用对应于齐次方程的格林函数来解非齐次方程

$$[z-\hat{L}(\boldsymbol{r})]u(\boldsymbol{r})=f(\boldsymbol{r}),$$

可以把方程的解 $u(\boldsymbol{r})$ 用格林函数来表示

$$u(\boldsymbol{r})=\begin{cases}\displaystyle\int G(z,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')f(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r', & z\neq\{\lambda_n\},\\[2ex] \displaystyle\int G^{\pm}(z,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')f(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r'+C\varphi(\boldsymbol{r}), & z=\lambda,\end{cases} \tag{2.1.10}$$

其中 $G,\lambda,\varphi(\boldsymbol{r})$ 分别是对应于 $\hat{L}(\boldsymbol{r})$ 齐次方程的格林函数、本征值和本征函数，C 是一个常数.

(3) 由已知的对应于 $\hat{L}_0(\boldsymbol{r})$ 的格林函数 G_0，求出对应于 $\hat{L}(\boldsymbol{r})=\hat{L}_0(\boldsymbol{r})+\hat{L}_1(\boldsymbol{r})$ 的格林函数 G，从而给出关于 $\hat{L}(\boldsymbol{r})$ 问题的解的性质(详见下节).

二、含时函数

对于含有时间微商的方程，我们可以定义相应的含时格林函数. 例如，一级含时格林函数的定义是

$$\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H\right]G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')\equiv\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta(t-t'). \tag{2.1.11}$$

它与不含时的格林函数(2.1.3)式有密切的关系. 为了书写简化，引进

$$g(\tau)\equiv g(t-t')\equiv G(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t'), \tag{2.1.12}$$

并做傅氏展开

$$g(\tau)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}g(\omega), \tag{2.1.13}$$

代入(2.1.11)式就得到

$$[\hbar\omega-H]g(\omega)=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'), \tag{2.1.14}$$

把它与(2.1.2)式对比，就可看出含时格林函数的傅氏系数 $g(\omega)$ 就是不含时的格林函数 $G(E,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$，其中 $E=\hbar\omega$. 所以把不含时的格林函数 $G(E,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 代回(2.1.13)式就可推出含时的格林函数 $g(\tau)$.

但是应该注意的是，由于 $g(\omega)$ 在 ω 的实轴上有奇点或割缝，所以(2.1.13)式中对 ω 的积分只能沿着"岸"进行，这样视积分路径沿上岸或下岸之不同，就可以得到两个含时的格林函数

$$g^{\pm}(\tau)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}G^{\pm}(\hbar\omega_1,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega'\tau}, \tag{2.1.15}$$

从中还可以定义

$$\tilde{g}\equiv g^{+}-g^{-}. \tag{2.1.16}$$

g^{+} 有时写作 g^{R}，g^{-} 有时写作 g^{A}，分别称为推迟的或趋前的格林函数，它们的积分路径如图 2.1.2 所示.

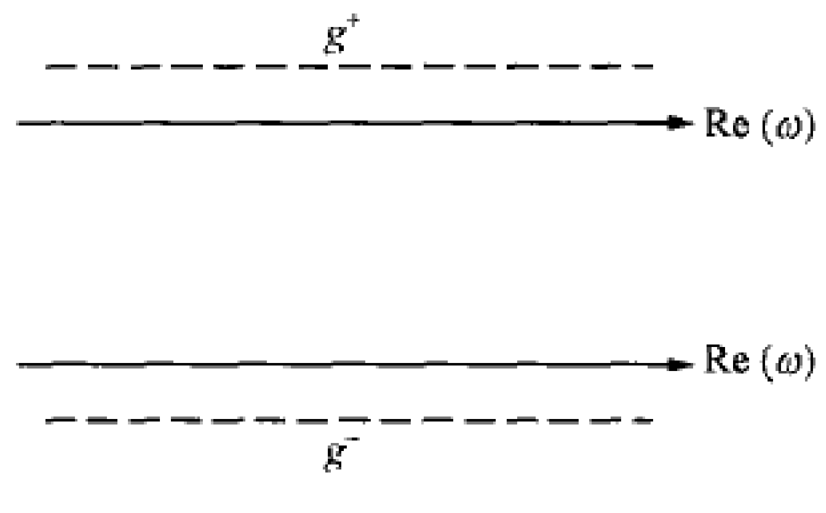


图 2.1.2 含时格林函数的积分路径

显然，它们的表达式分别是

$$g^{\mathrm{R}} \equiv g^{+}(\tau)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}E\sum_{n}\frac{\varphi_n(\boldsymbol{r})\varphi_n^*(\boldsymbol{r}')}{E-E_n+\mathrm{i}S}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}(t-t')}=\theta(\tau)\tilde{g}(\tau),$$

$$g^{\mathrm{A}} \equiv g^{-}(\tau)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}E\sum_{n}\frac{\varphi_n(\boldsymbol{r})\varphi_n^*(\boldsymbol{r}')}{E-E_n-\mathrm{i}S}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}(t-t')}=-\theta(-\tau)\tilde{g}(\tau),$$

$$\tilde{g}(\tau)=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_{n}\varphi_n(\boldsymbol{r})\varphi_n^*(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}(t-t')},\tag{2.1.17}$$

其中 $\theta(x)$是阶梯函数，当 $x>0$ 时 $\theta(x)\equiv1$，当 $x<0$ 时 $\theta(x)\equiv0$. 在计算这些积分时，为避免发散，当 $\tau>0$ 时只能在 E 的下半复平面进行积分；而 $\tau<0$ 时只能在 E 的上半复平面进行积分.

可以引入演化算符来理解含时格林函数的物理意义，定义演化算符 $U(t,t')$为 $\psi(t)\equiv U(t,t')\psi(t')$. 由薛定谔方程可得 $U(t,t')=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H(t-t')/\hbar}$，这样 $\tilde{g}(\tau)$可以写成

$$\tilde{g}(\tau)=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_{n}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n\tau/\hbar}\mid\varphi_n\rangle\langle\varphi_n\mid=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H\tau/\hbar}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}U(t,t').\tag{2.1.17'}$$

在坐标表象可以用格林函数来表示波函数

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\mathrm{i}\hbar\int\tilde{g}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}',t')\psi(\boldsymbol{r}',t')\mathrm{d}^3r,\tag{2.1.18}$$

很显然，它表示出粒子波函数由$(\boldsymbol{r}',t')$到$(\boldsymbol{r},t)$的传播(演化). 因此格林函数有时又称为传播子(propagator).

以上考虑的是一级含时格林函数，它与薛定谔方程的形式相应，广泛用于单电子量子力学问题. 同样，我们还可以定义出二级含时格林函数

$$\left[-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}-\hat{L}(\boldsymbol{r})\right]g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\tau)\equiv\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta(\tau),\tag{2.1.19}$$

它可用于描述电磁波和处理克莱因-戈登(Klein-Gorden)方程.

概括起来，含时格林函数的主要用处有：

(1) 由初始态 $\phi(\boldsymbol{r}_0,t_0)$解齐次方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t}=\hat{L}(\boldsymbol{r})\phi(\boldsymbol{r},t),$$

可以得到解

$$\phi(\boldsymbol{r},t)=\mathrm{i}\hbar\int\tilde{g}(\boldsymbol{r},t;\boldsymbol{r}_0,t_0)\phi(\boldsymbol{r}_0,t_0)\mathrm{d}^3r_0.$$

(2) 解非齐次方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)-\hat{L}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)=f(\boldsymbol{r},t),$$

可以得到

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\phi(\boldsymbol{r},t)+\int\mathrm{d}^3r\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\tilde{g}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t-t')f(\boldsymbol{r},t').\tag{2.1.20}$$

(3) 由对应于 $\hat{L}_0(\boldsymbol{r})$ 的已知 $g_0(\tau)$ 解含时的微扰方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi-\hat{L}_0\psi-\hat{L}_1(t)\psi=0.$$

(4) 将 $g^{\pm}(\tau)$ 与场算符联系起来推广应用于场论和多体问题.

最后两点我们将在下面讨论.

§ 2.2 单体格林函数的微扰论

一、不含时的格林函数

在微扰计算时,将哈密顿量写成非微扰项 H_0 和微扰项 H_1 之和

$$H=H_0+H_1, \tag{2.2.1}$$

其中与 H_0 对应的格林函数 $G_0(z)$ 已知,现在要求解对应于 H 的格林函数 $G(z)$.

我们利用关系式

$$\begin{aligned}(z-H)G(z)&=I,\\ (z-H_0)G_0(z)&=I,\end{aligned} \tag{2.2.2}$$

得到

$$\begin{aligned}G_0(z)&=(z-H_0)^{-1}(z-H_0-H_1)G(z),\\ G(z)&=G_0(z)+G_0(z)H_1G(z).\end{aligned} \tag{2.2.3}$$

可以用迭代的办法解得

$$G(z)=G_0(z)+G_0(z)H_1G_0(z)+G_0(z)H_1G_0(z)H_1G_0(z)+\cdots, \tag{2.2.4}$$

也可以写成

$$G(z)=G_0(z)+G_0(z)T(z)G_0(z),$$

其中

$$\begin{aligned}T(z)&\equiv H_1+H_1G_0(z)H_1+\cdots=H_1+H_1G(z)H_1\\ &=H_1+H_1G_0(z)T(z)=H_1+T(z)G_0(z)H_1.\end{aligned} \tag{2.2.5}$$

在坐标表象可以得到

$$\begin{aligned}G(z,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=&G_0(z,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')+\int\mathrm{d}^3r_1G_0(z,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)H_1(\boldsymbol{r}_1)G_0(z,\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}')\\ &+\int\mathrm{d}^3r_1\int\mathrm{d}^3r_2G_0(z,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)H(\boldsymbol{r}_1)G_0(z,\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)H(\boldsymbol{r}_2)G_0(z_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}')+\cdots,\end{aligned} \tag{2.2.6}$$

$G(z)$ 在实轴上的孤立奇点对应着 H 的分立谱,而割缝对应着连续谱,H 的态密度由(2.1.7)式给出.

对 H 的本征函数 $|\psi\rangle$,也可以用同样的迭代法求解

如果

$$(E-H_0)|\psi\rangle = H_1|\psi\rangle,\quad E=E_0,$$

则

$$|\psi^{\pm}\rangle = |\psi_0\rangle + (E-H_0)^{-1}H_1|\psi^{\pm}\rangle = |\psi_0\rangle + G_0^{\pm}(E)H_1|\psi^{\pm}\rangle. \quad (2.2.7)$$

二、含时格林函数

在含时的情况下,需要解薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = (H_0+H_1)|\psi\rangle, \quad (2.2.8)$$

其中的微扰部分 H_1 中可能含有时间.假设 $H_1=0$ 时的解 $|\phi\rangle$ 是已知的,这样可以把(2.2.8)式写成非齐次方程的形式

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}-H_0\right)|\psi\rangle = H_1|\psi\rangle.$$

设齐次方程的解为 $|\phi(t)\rangle$,由(2.1.20)式可以得到

$$|\psi^{+}(t)\rangle = |\phi(t)\rangle + \int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t' G_0^{+}(t-t')H_1(t')|\psi^{+}(t')\rangle, \quad (2.2.9)$$

迭代解出

$$|\psi^{+}(t)\rangle = |\phi(t)\rangle + \int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1 G_0^{+}(t-t_1)H_1(t_1)|\phi(t_1)\rangle$$
$$+\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2 G_0^{+}(t-t_1)H_1(t_1)G_0^{+}(t_1-t_2)H_1(t_2)|\phi(t_2)\rangle+\cdots. \quad (2.2.10)$$

如果 $t<t_0$ 时 $H_1=0$,可把 $t=t_0$ 时系统的状态记为 $|\varphi\rangle$,则由(2.1.18)式得到

$$|\phi(t)\rangle = \mathrm{i}\hbar G_0^{+}(t-t_0)|\varphi\rangle.$$

因此可以把(2.2.10)式写为

$$|\psi^{+}(t)\rangle = \mathrm{i}\hbar G_0^{+}(t-t_0)|\varphi\rangle + \mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1 G_0^{+}(t-t_1)H_1(t_1)G_0^{+}(t_1-t_0)|\varphi\rangle$$
$$+\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2 G_0^{+}(t-t_1)H_1(t_1)G_0^{+}(t_1-t_2)$$
$$\cdot H_1(t_2)G_0^{+}(t_2-t_0)|\varphi\rangle+\cdots$$
$$\equiv A(t,t_0)|\varphi\rangle, \quad (2.2.10')$$

其中

$$A(t,t_0)\equiv\mathrm{i}\hbar\Big[G_0^{+}(t-t_0)+\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1 G_0^{+}(t-t_1)H_1(t_1)G_0^{+}(t_1-t_0)$$
$$+\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2 G_0^{+}(t-t_1)H_1(t_1)G_0^{+}(t_1-t_2)H_1(t_2)G_0^{+}(t_2-t_0)+\cdots\Big]. \quad (2.2.11)$$

它可以用图来表示

$-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}A(t,t_0)$　$G_0^+(t-t_0)$　H_1　H_1 H_1

t_0　t = t_0　t + t_0　t_1　t + t_0　t_2　t_1　t + ⋯

从(2.2.11)式不难看出,$\langle\varphi_m|A(t,t_0)|\varphi_n\rangle$代表由于 H_1 的作用在 $t-t_0$ 时间内由本征态$|\varphi_n\rangle$跃迁(散射)到$|\varphi_m\rangle$态的概率幅度.通常定义

$$S\equiv\lim_{\substack{t\to\infty,\\ t_0\to-\infty}}\exp\left(\mathrm{i}\,\frac{H_0}{\hbar}t\right)A(t,t_0)\exp\left(-\mathrm{i}\,\frac{H_0}{\hbar}t_0\right),\tag{2.2.12}$$

称为散射(S)矩阵,$\langle\varphi_m|S|\varphi_n\rangle$是矩阵元.

§ 2.3　多体系统的单粒子格林函数($T=0$)

一、定义

多体系统的单粒子格林函数是前面讲过的含时单粒子格林函数的发展,描述在多体系统中某一时刻放入一个粒子并在另一时刻取出的传播概率,其定义是

$$G(\boldsymbol{r},\xi,t;\boldsymbol{r}',\xi',t')\equiv-\mathrm{i}\langle\phi_0N\mid \mathrm{T}\{\hat{\psi}(\boldsymbol{r},\xi,t)\hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}',\xi',t')\}\mid\phi_0N\rangle,\tag{2.3.1}$$

其中 $\boldsymbol{r}$ 和 ξ 分别是电子的空间与自旋坐标,以后我们用 x 来统一代表,$\hat{\psi}$ 和 $\hat{\psi}^+$ 是二次量子化表象下的场算符,$|\phi_0N\rangle$表示有 N 个粒子的基态.格林函数定义在海森伯表象,所以场算符会随时间变化.算符 T 是时序乘积(编时)算符,对费米系统其定义是

$$\mathrm{T}[\hat{\psi}(t)\hat{\psi}^+(t')]\equiv\begin{cases}\hat{\psi}(t)\hat{\psi}^+(t'), & t>t';\\ -\hat{\psi}^+(t')\hat{\psi}(t), & t<t'.\end{cases}\tag{2.3.2}$$

$t>t'$的情况描写的是在 t'时刻在 x'处放入的一个粒子,在 t 时刻传播到 x 的概率振幅;而 $t<t'$的情况是描写在 t 时刻在 x 处放入的一个空穴,在 t'时刻传播到 x'的概率.

二、Lehmann 表示

如果用$|\phi_mN+1\rangle$表示有 $N+1$ 个粒子的多体系统的本征态,$E_m(N+1)$为其本征能量,则对于 $t>t'$情况,由定义式(2.3.1)格林函数可表示为

$$G(x,t;x',t')=-\mathrm{i}\sum_m f_m(x)f_m^*(x')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_m(t-t')/\hbar},\tag{2.3.3}$$

这里 $\varepsilon_m\equiv E_m(N+1)-E_0(N)$,$E_0(N)$为有 N 个粒子的系统基态$|\phi_0N\rangle$的能量,而

$$f_m(x)\equiv\langle\phi_0N\mid\hat{\psi}(x)\mid\phi_mN+1\rangle.$$

如果$|\phi_m N+1\rangle$是激发态，则显然有$\varepsilon_m>\mu$，μ是系统在$T=0$时的化学势.

与此相似，用$|\phi_{m'} N-1\rangle$表示有$N-1$个粒子的系统本征态，$E_{m'}(N-1)$为其能量. 记$\varepsilon_{m'}\equiv E_0(N)-E_{m'}(N-1)$，对激发态$|\phi_{m'} N-1\rangle$有$\varepsilon_{m'}<\mu$，并定义

$$f_{m'}(x)\equiv\langle\phi_{m'} N-1\mid\hat{\psi}(x)\mid\phi_0 N\rangle, \tag{2.3.4}$$

则对于$t<t'$的情况可以得到

$$G(x,t;x',t')=\mathrm{i}\sum_{m'}f_{m'}(x)f_{m'}^*(x')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_{m'}(t-t')/\hbar}.$$

把(2.3.3)式与(2.3.4)式合并得到

$$G(x,t;x',t')=-\mathrm{i}\sum_{m}f_m(x)f_m^*(x')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_m(t-t')/\hbar}\times[\theta(t-t')\theta(\varepsilon_m-\mu)-\theta(t'-t)\theta(\mu-\varepsilon_m)], \tag{2.3.5}$$

其中标记m既是$N+1$个粒子本征态的标记也是$N-1$个粒子本征态的标记. 这个形式与单粒子含时格林函数(2.1.17)式很像，不过现在$f_m(x)$的意义与(2.1.17)式中的$\varphi_m(\boldsymbol{r})$不同，它并不是单粒子的波函数.

对(2.3.5)式作傅氏变换得到

$$G(x,t;x',t')=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E(t-t')/\hbar}G(E,x,x'), \tag{2.3.6}$$

其中

$$G(E,x,x')=\hbar\sum_m f_m(x)f_m^*(x')\left[\frac{\theta(\varepsilon_m-\mu)}{E-\varepsilon_m+\mathrm{i}\delta}+\frac{\theta(\mu-\varepsilon_m)}{E-\varepsilon_m-\mathrm{i}\delta}\right]. \tag{2.3.7}$$

这个形式与不含时的单粒子格林函数(2.1.4)式相似. 除了上面指出的f_m不是单粒子本征函数φ_m外，ε_m与单粒子问题中的能量本征值λ_m也不同，它类似于§1.3在哈特里-福克近似下由Koopman定理给出的单粒子的能量E_i.

三、谱函数

由以上的相似性，我们可以知道$G(E,x,x')$的虚部也是多体系统能谱的反映. 与此相应，我们可以定义一个"谱加权函数"(spectral weight function)

$$A(E,x,x')=\sum_m f_m(x)f_m^*(x')\delta(E-\varepsilon_m). \tag{2.3.8}$$

如果按照图2.3.1取积分路径，则(2.3.7)式为

$$G(E,x,x')=\hbar\int_c\frac{A(E',x,x')\mathrm{d}E'}{E-E'}. \tag{2.3.9}$$

c
μ
Re(E)

图 2.3.1 积分回路 c

谱函数还有其他性质. 例如，多体系统的态密度的定义为

$$\int\mathrm{d}xA(E,x,x)=\sum_m\delta(E-\varepsilon_m)\int|f_m(x)|^2\mathrm{d}x=N(E). \tag{2.3.10}$$

根据定义,包括产生粒子或空穴的各种 f_m,可以得到

$$\sum_m f_m(x)f_m^*(x') = \langle\phi_0 N \mid [\hat{\psi}(x)\hat{\psi}^+(x') + \hat{\psi}^+(x')\hat{\psi}(x)] \mid \phi_0 N\rangle = \delta(x-x'). \tag{2.3.11}$$

所以有关系式

$$\int A(E,x,x')\mathrm{d}E = \delta(x-x'). \tag{2.3.12}$$

多体系统的格林函数可以用任何一组完备正交归一的函数集来表示. 常用的另一个表象是动量表象. 在用动量表象时可以把自旋 σ 单独标出,对应 $G(x,x';t-t')$ 有 $G_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}';t-t')$,对应 $G(E,x,x')$ 有 $G_{\sigma\sigma'}(E,\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$,它们的直接定义为

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}';t-t') &\equiv -\mathrm{i}\langle\phi_0 N \mid \mathrm{T}\{a_{\boldsymbol{k}\sigma}(t)a_{\boldsymbol{k}'\sigma'}^+(t')\} \mid \phi_0 N\rangle, \\ G_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}';E) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau \mathrm{e}^{\mathrm{i}E\tau/\hbar} G_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\tau). \end{aligned} \tag{2.3.13}$$

在动量表象也可以定义谱函数

$$A_{\sigma\sigma'}(E,\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}') = \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' \mathrm{d}\xi \mathrm{d}\xi' \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} f_\sigma^*(\xi) A(E,\boldsymbol{r}\xi,\boldsymbol{r}'\xi') \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}'} f_{\sigma'}(\xi'), \tag{2.3.14}$$

其中 $f(\xi)$是自旋空间的波函数. 利用(2.3.9)式可以得到在动量表象中格林函数和谱函数的关系

$$G_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E) = \hbar\int_c \frac{A_{\sigma\sigma'}(E;\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')}{E-E'}\mathrm{d}E', \tag{2.3.15}$$

其中积分路径和图 2.3.1 所示一样. 和(2.3.12)式相似,在动量表象中谱函数满足

$$\int A_{\sigma\sigma'}(E,\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\mathrm{d}E = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}. \tag{2.3.16}$$

如果系统具有空间的平移对称性(自由空间电子气),则 $G(x,x';t-t')$只是 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$ 的函数. 这样由(2.3.14)式可以看出

$$\left.\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}';E) &= g_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},E)\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}, \\ A_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}';E) &= A_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},E)\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}. \end{aligned}\right\} \tag{2.3.17}$$

在动量表象的能态密度公式(2.3.10)可表示为

$$\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{\sigma} A_{\sigma\sigma}(\boldsymbol{k},E) = N(E), \tag{2.3.18}$$

其中 $A_{\sigma\sigma}(\boldsymbol{k},E)$是 $A_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}';E)$的对角部分. 由(2.3.15)和(2.3.17)两式可得

$$g_{\sigma\sigma}(\boldsymbol{k},E) = \hbar\int_c \frac{A_{\sigma\sigma}(\boldsymbol{k},E')}{E-E'}\mathrm{d}E'. \tag{2.3.19}$$

由谱加权函数 A 的定义(2.3.8)式可知 $A_{\sigma\sigma}(\boldsymbol{k},E)$是实数. 根据恒等式

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{x\pm \mathrm{i}\varepsilon}=\mathrm{P}\left(\frac{1}{x}\right)\mp \mathrm{i}\pi\delta(x),$$

其中 P 表示取积分主值，可以得到

$$\hbar A(\boldsymbol{k},E)=\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}g(\boldsymbol{k},E)[\theta(\mu-E)-\theta(E-\mu)],\qquad(2.3.20)$$

在此为了简化已将自旋指标 σ 略去.

现在来看格林函数 $G(E,x,x')$ 和 $g(\boldsymbol{k},E)$ 在整个 $\omega=E/\hbar$ 的复平面上的性质. 我们知道 $G(E)$ 是 $G(\tau)$ 的傅氏系数，后者是由前者沿实轴积分而得到. 从(2.3.5)式可以得到，当 $t-t'=\tau>0$ 时，

$$G(x,t;x',t')=\int \mathrm{d}EG(E,x,x')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E(t-t')/\hbar}$$
$$=-\mathrm{i}\sum_m f_m(x)f_m^*(x')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_m(t-t')/\hbar}\theta(\varepsilon_m-\mu);\qquad(2.3.21\mathrm{a})$$

当 $t-t'=\tau<0$ 时，

$$G(x,t;x',t')=\int \mathrm{d}EG(E,x,x')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E(t-t')/\hbar}$$
$$=\mathrm{i}\sum_m f_m(x)f_m^*(x')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varepsilon_m(t-t')/\hbar}\theta(\mu-\varepsilon_m).\qquad(2.3.21\mathrm{b})$$

所以，如果我们以 E 的实轴为横轴，以 μ 为原点把 E 的整个复平面划成四个象限，则从(2.3.21)两式可看出 $G(E)$ 的奇点分布在第二和第四象限. 在第一和第三象限 $G(E)$ 是完全解析的，没有奇点. 这也就是说，$G(E)$ 的某一奇点 ε_c 应满足以下性质

$$\begin{cases}\mathrm{Im}\varepsilon_c<0, & \mathrm{Re}\varepsilon_c>\mu,\\ \mathrm{Im}\varepsilon_c>0, & \mathrm{Re}\varepsilon_c<\mu,\end{cases}\qquad(2.3.22)$$

如果 ε_c 是连续谱，则对应割缝.

对于无相互作用的费米子体系，ε_c 趋于实数(虚部无穷小)：

$$\mathrm{Im}\varepsilon_c=\lim_{\delta\to 0^+}\begin{cases}+\delta, & \varepsilon_c<\mu,\\ -\delta, & \varepsilon_c>\mu,\end{cases}\qquad(2.3.23)$$

这就是我们前面的(2.3.7)式.

对于有相互作用的系统，一般的结果是 $G(E)$ 有奇点 ε_c 但它的虚部不一定是无穷小. 现在来具体地分析一个关于奇点的模型，并考察它的物理意义. 假设在第四象限有一个奇点，它对格林函数的贡献是

$$g(\boldsymbol{k},E)=\hbar z(\boldsymbol{k})/[E-\varepsilon_c(\boldsymbol{k})],\qquad(2.3.24)$$

其中 $\varepsilon_c=\varepsilon_1-\mathrm{i}\Gamma,\Gamma>0,\varepsilon_1>\mu$. 利用时间和频率空间格林函数的关系

$$g(\boldsymbol{k},t)\equiv-\mathrm{i}\langle\phi_0 N\mid \mathrm{T}\{a_{\boldsymbol{k}}(t)a_{\boldsymbol{k}}^+(0)\}\mid\phi_0 N\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}E'}{2\pi\hbar}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E't/\hbar}g(\boldsymbol{k},E'),$$
$$(2.3.25)$$

把(2.3.24)式代入可以得到这个奇点对 $g(\boldsymbol{k},t)$ 的贡献，当 $t>0$ 时有

$$g(\boldsymbol{k},t)=-\mathrm{i}z\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\varepsilon_1 t}{\hbar}-\frac{\Gamma t}{\hbar}\right). \tag{2.3.26}$$

它相当于一个激发能量为 ε_1，而衰减寿命为 $\hbar/\Gamma$ 的粒子.(作为练习，读者可以自己推导 $\varepsilon_1<\mu$ 的激发空穴的情况.)在多体系统中这种和单粒子相似的激发状态被统称为准粒子.

考虑较复杂的情况 $z=z_1+\mathrm{i}z_2$，由(2.3.20)可以得出相应的谱加权函数

$$A(\boldsymbol{k},E)=\frac{z_1\Gamma-z_2(E-\varepsilon_1)}{\pi[(E-\varepsilon_1)^2+\Gamma^2]}, \tag{2.3.27}$$

它是一个洛伦兹型峰.当 $\Gamma\to0$ 时，如果 $z_1\to1$ 及 $z_2\to0$，在 ε_1 附近则有

$$\lim_{\Gamma\to0}A(\boldsymbol{k},E)\sim\Gamma/\{\pi[(E-\varepsilon_1)^2+\Gamma^2]\}=\delta(E-\varepsilon_1),$$

和无相互作用多粒子体系的谱函数(2.3.8)式一致.

可以示意性地画出有相互作用系统和无相互作用系统的奇点分布来进行对比，如图 2.3.2. 如果把奇点与动量相对应，显然 $E=\mu$ 的奇点对应于 $\hbar\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}$，即费米动量.

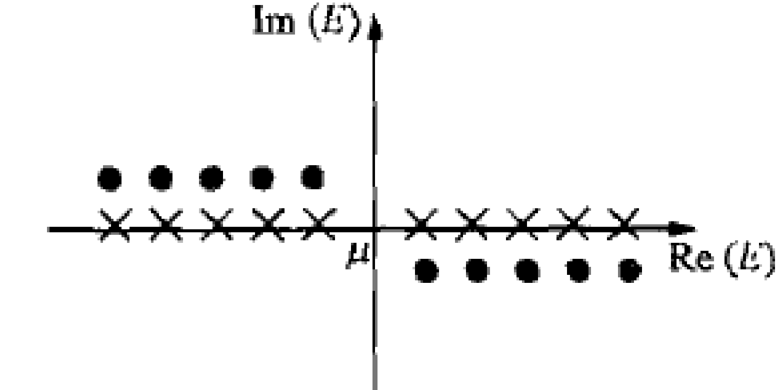


图 2.3.2　格林函数的奇点分布示意

格林函数还可以给出系统基态中准粒子按动量的分布 n_k，显然

$$n_k\equiv\langle\phi_0N\mid a_k^+(0)a_k(0)\mid\phi_0N\rangle=-\mathrm{i}\lim_{t'\to t+0_+}g(\boldsymbol{k},t,t'), \tag{2.3.28}$$

由(2.3.20)式可知

$$n_k=\int_{-\infty}^{\mu}A(\boldsymbol{k},E)\mathrm{d}E, \tag{2.3.29}$$

如果 $A(\boldsymbol{k},E)$ 在 $(\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}},\mu)$ 附近为 $\frac{1}{\pi}\frac{\Gamma_k}{(E-\varepsilon_k)^2+\Gamma_k^2}$，则代入(2.3.29)式可以得到 n_k 在 k_{F} 附近有一个不连续

$$n_{k_{\mathrm{F}}^-}-n_{k_{\mathrm{F}}^+}=\frac{2}{\pi}\arctan\frac{1}{s},$$

其中 k_{F}^- 和 k_{F}^+ 分别为费米面内和外的两点，满足 $\varepsilon_{k_{\mathrm{F}}^+}-\mu=\mu-\varepsilon_{k_{\mathrm{F}}^-}$，而

$$s\equiv\lim_{k\to k_{\mathrm{F}}}\frac{|\Gamma_k|}{|\varepsilon_k-\mu|}. \tag{2.3.30}$$

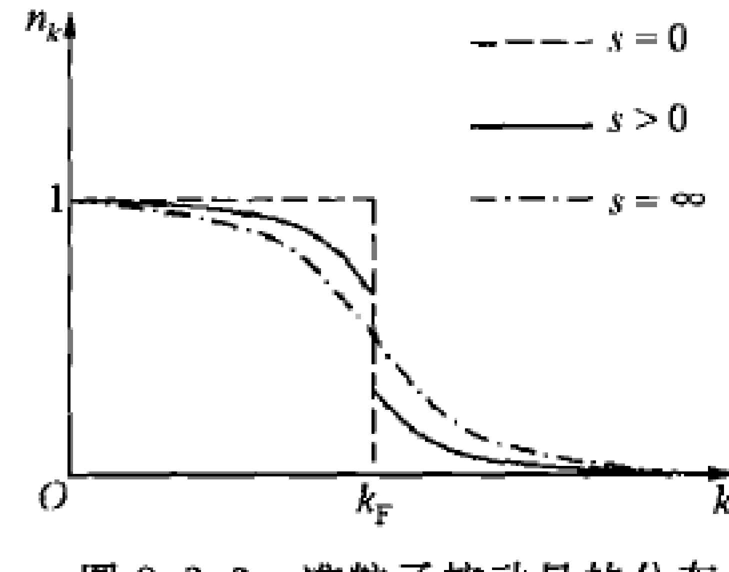


图 2.3.3　准粒子按动量的分布

如图 2.3.3 所示，当 $s=0$ 时，$n_{k_{\mathrm{F}}^-}-n_{k_{\mathrm{F}}^+}=1$，这就是无相互作用多粒子体系的费米分布.在一般情况，$\infty>s>0$，所以 $0<(n_{k_{\mathrm{F}}^-}-n_{k_{\mathrm{F}}^+})<1$，表明 n_k 在

k_F 处不连续，也就是说系统有明显的费米面. 在 $s=\infty$ 的极端情况，$n_{k_F^-}-n_{k_F^+}=0$，说明粒子分布函数是连续的，明显的费米面消失. 实际上，一般多电子系统都属于 $\infty>s>0$ 的中间情况. 从(2.3.26)式可知准粒子能量的虚部 Γ_k 越小则寿命越长. 在一般情况下，当 $k=k_F$ 时 Γ_k 的绝对值最小，这表示在费米面附近的准粒子有很长的寿命，所以把它用单粒子近似来描述是基本符合实际的.

§2.4　多粒子格林函数与线性响应理论

一、多粒子格林函数与运动方程

与上节中单粒子格林函数的定义相似，可以定义一个多体系统中的双粒子格林函数

$$G_2(1,2;1',2')\equiv(-\mathrm{i})^2\langle N\phi_0\mid \mathrm{T}\{\hat{\psi}(1)\hat{\psi}(2)\hat{\psi}^+(2')\hat{\psi}^+(1')\}\mid N\phi_0\rangle, \tag{2.4.1}$$

这里用 1 和 2 作为$(\boldsymbol{r}_1,\xi_1,t_1)$和$(\boldsymbol{r}_2,\xi_2,t_2)$的缩写. 如把单粒子格林函数 $G_1(1,1')$ 理解为在 $1'$处产生的一个电子(或消灭的一个空穴)传播到 1 处的概率幅度，则双粒子格林函数 G_2 可以理解为在 $1'$和 $2'$处产生的两个电子(或消灭的空穴)分别传播到 1 和 2 的概率幅度. G_1 和 G_2 可以形象地表示如图 2.4.1.

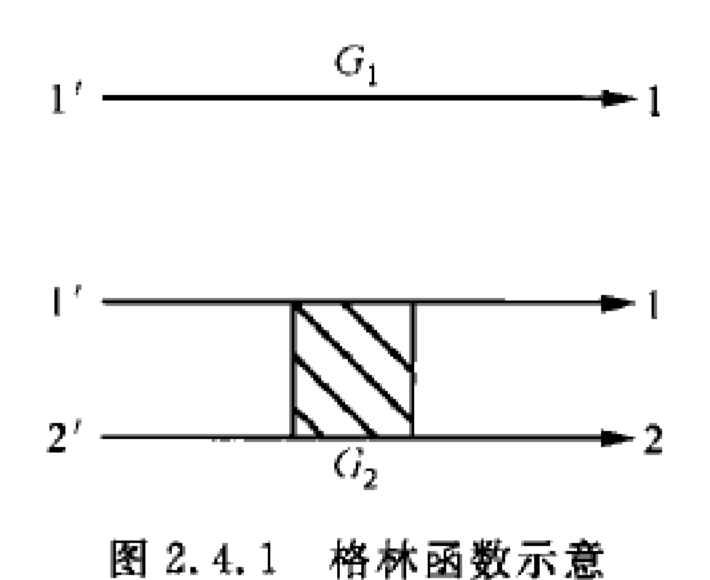


图 2.4.1　格林函数示意

任何一个单体或二体算符在基态上的平均值都可以用单粒子格林函数 G_1 和双粒子格林函数 G_2 来表示，例如哈密顿量的平均值. 在二次量子化表示下哈密顿量的一般形式为

$$H=\int\hat{\psi}^+(q)h(q)\hat{\psi}(q)\mathrm{d}q+\frac{1}{2}\iint\mathrm{d}q\mathrm{d}q'\hat{\psi}^+(q)\hat{\psi}^+(q')V(q,q')\hat{\psi}(q')\hat{\psi}(q), \tag{2.4.2}$$

其中 q 表示$(\boldsymbol{r},\xi)$，单粒子哈密顿量包括动能和外势能，$h(q)=\dfrac{p^2}{2m}+U(q)$. H 在基态的平均值即基态能可写为

$$E_0=\langle\phi_0 N\mid H\mid\phi_0 N\rangle$$

$$= -\mathrm{i}\int \mathrm{d}q h(q) G(q,t;q,t_{+0}) - \frac{1}{2}\iint \mathrm{d}q\mathrm{d}q' V(q,q') G_2(q,t,q',t;q,t_{+0},q',t_{+0}). \tag{2.4.3}$$

由场算符的反对易性得关系式

$$G_2(1,2;1',2') = -G_2(2,1;1',2') = -G_2(1,2;2',1') = G_2(2,1;2',1'). \tag{2.4.4}$$

对于无相互作用的系统，从定义可见

$$G_2^{(0)}(1,2;1',2') = G^{(0)}(1,1')G^{(0)}(2,2') - G^{(0)}(1,2')G^{(0)}(2,1'). \tag{2.4.5}$$

对于有相互作用的系统则可写为

$$G_2(1,2;1',2') = G(1,1')G(2,2') - G(1,2')G(2,1') + K(1,2;1',2'), \tag{2.4.6}$$

其中 K 是一个修正项，一般比较小，它反映了更复杂的高阶关联作用.

在海森伯表象中，场算符的演化由它的运动方程决定，

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}(q,t) &= [\hat{\psi}(q,t), H] \\ &= h(q)\hat{\psi}(q,t) + \int \mathrm{d}q' V(q,q') \hat{\psi}^+(q',t)\hat{\psi}(q',t)\hat{\psi}(q,t),\end{aligned} \tag{2.4.7}$$

其中用到了反对易关系

$$\{\hat{\psi}(q,t), \hat{\psi}^+(q',t)\} = \delta(q-q').$$

与(2.4.7)式相对应，单粒子格林函数满足方程

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} G(q,t;q',t') &= -\hbar\delta(t-t')\delta(q-q') + h(q)G(q,t;q',t') \\ &\quad - \mathrm{i}\int \mathrm{d}q'' V(q,q') \langle N\phi_0 \mid \mathrm{T}[\hat{\psi}^+(q'',t)\hat{\psi}(q'',t)\hat{\psi}(q,t)\hat{\psi}^+(q',t')] \mid N\phi_0\rangle.\end{aligned} \tag{2.4.8}$$

可以用双粒子格林函数 G_2 来表示(2.4.8)式的最后一项，得到

$$\begin{aligned}&\left[\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h(q)\right] G(q,t;q',t') - \mathrm{i}\int \mathrm{d}q'' V(q,q'') G_2(q''t, qt; q't', q''t_{+0}) \\ &\quad = \hbar\delta(t-t')\delta(q-q').\end{aligned} \tag{2.4.9}$$

可以很容易看出，如果我们考虑双粒子格林函数 G_2 运动方程，则方程里面还会包含更高阶的多粒子格林函数，如此下去就会得到一系列(无穷多个)互相耦合的方程. 求这些方程的严格解是非常困难的，只能取近似解.

如果我们对 G_2 引用上面的公式(2.4.6)并略去 $K(1,2;1',2')$，则可得

$$\begin{aligned}&-G_2(q''t, qt; q't, q''t_{+0}) \\ &\quad \approx G(q,t;q',t')G(q'',t;q'',t_{+0}) - G(q,t;q'',t_{+0})G(q'',t;q',t'),\end{aligned} \tag{2.4.10}$$

再代入(2.4.9)式就把后者化成只包含单粒子格林函数的方程了.这种采用近似处理消去高级多粒子格林函数的办法称为“消耦合”.

由格林函数的定义可知

$$G(q,t;q,t_{+0}) = \mathrm{i}n_0(q,t), \tag{2.4.11}$$

其中 n_0 表示在(q,t)处基态的电子密度.库仑势在基态的平均值,即哈特里势

$$V_{\mathrm{H}}(q,t) = \int V(q,q'')n_0(q'',t)\mathrm{d}q'', \tag{2.4.12}$$

它与时间无关.再定义

$$W_{\mathrm{ex}}(q,t;q',t') \equiv \mathrm{i}\int \mathrm{d}q''V(q,q'')G(q,t;q'',t_{+0})G(q'',t;q',t'), \tag{2.4.13}$$

于是方程(2.4.9)就近似地化成

$$\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - h(q) - V_{\mathrm{H}}(q)\right]G(q,t;q',t') - W_{\mathrm{ex}}(q,t;q',t') = \hbar\delta(q-q')\delta(t-t'), \tag{2.4.14}$$

可以看出 W_{ex}就是哈特里-福克近似中的交换势.所以(2.4.14)式与哈特里-福克方程等价,而它的前提条件(2.4.10)式实质上就是哈特里-福克近似.略去 $K(1,2;1',2')$相当于略去来自更高级图形的贡献.

如果不局限于哈特里-福克近似,就需要把 $K(1,2;1',2')$包含进来,可以定义一个“自能算符”Σ

$$\begin{aligned}&\mathrm{i}\int \mathrm{d}q''\mathrm{d}t''\Sigma(q,t;q'',t'')G(q'',t'';q',t')\\&\quad\equiv\int \mathrm{d}q''V(q,q'')[G_2(q''t,qt;q't',q''t_{+0}) - G(q,t;q',t')G(q'',t;q'',t_{+0})],\end{aligned} \tag{2.4.15}$$

于是可以把(2.4.9)式改写为

$$\begin{aligned}&\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - h(q) - V_{\mathrm{H}}(q)\right]G(q,t;q',t') - \int\Sigma(q,t;q'',t'')G(q'',t'';q',t')\mathrm{d}q''\mathrm{d}t''\\&\quad = \hbar\delta(t-t')\delta(q-q'),\end{aligned} \tag{2.4.16}$$

显然(2.4.16)式左边第二项的最低级近似就是 W_{ex}.

如果 H 不显含时间,即系统是时间平移不变的,则自能 Σ 是 $t-t''$的函数.所以(2.4.16)式可作傅氏变换,成为

$$[E - h(q) - V_{\mathrm{H}}(q)]G(q,q';E) - \int\Sigma(q,q'';E)G(q'',q';E)\mathrm{d}q'' = \delta(q-q''). \tag{2.4.17}$$

如果 Σ 与 E 无关,可以从方程

$$[E_i - h(q) - V_{\mathrm{H}}(q)]\varphi_{E_i}(q) - \int\Sigma(q,q'')\varphi_{E_i}(q'')\mathrm{d}q'' = 0 \tag{2.4.18}$$

解得一组正交性归一的波函数 φ_E，并用它们来表示格林函数

$$G(q,q';E) = \sum_i \frac{\varphi_{E_i}(q)\varphi^*_{E_i}(q')}{E - E_i}. \tag{2.4.19}$$

它能满足方程(2.4.17)式. 由此可见，如果 Σ 与 E 无关，则(2.4.17)式的解 φ_{E_i} 可以看作是准粒子的波函数，尽管 E_i 可能是复数. 如果系统进一步也具有空间的平移不变性，则 $V_H(q)$是常数，可以包括在 E_i 内，再将 Σ 作空间的傅氏变换，得到

$$E_i - \frac{\hbar^2}{2m}k^2 - \Sigma(k) = 0, \tag{2.4.20}$$

这是决定准粒子能量的方程. 利用自能还可以计算系统基态的能量，由(2.4.3)，(2.4.9)，(2.4.16)三式可得

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{\mathrm{i}}{2}\int \mathrm{d}q \lim_{t'\to t_{+0}}\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} + h(q)\right]G(q,t;q,t') \\ &= -\frac{\mathrm{i}}{2}\int \mathrm{d}q\Big\{[2h(q) + V_H(q)]G(q,t;q,t_{+0}) \\ &\quad + \int \mathrm{d}q'\mathrm{d}t'\Sigma(q,t;q',t')G(q',t';q,t_{+0})\Big\}. \end{aligned} \tag{2.4.21}$$

以上讨论都停留在形式上，并没有给出真正具体计算 Σ 的办法，即如何解无穷多个耦合方程这一难题. 因此除去少数可以做简化假设的情况，运动方程法很少直接用来具体处理问题. 在实际科研工作中更常用的是要在下节中介绍的微扰论方法.

二、线性响应理论与久保公式

对各种各样材料性质的研究是凝聚态物理的一个重要方面. 在理论研究中需要对各种可观测量进行解释或者预言. 在实验研究中通常给样品加上适当的外场或探测信号，来观察观测量的变化. 在大多数情况，外场或探测信号的强度很小，不至于影响样品的基本性质，此时观测量随外场或探测信号的强度呈线性的变化，可以采用线性响应理论来进行分析.

设需要观测的物理量为 $\hat{O}$，系统本身的哈密顿量为 H，在 t_0 时刻开始有外场或探测信号，相当于在哈密顿量中引入一项 H_{ext}. 记$|\psi(t_0)\rangle$为系统在 t_0 时刻的态，在 $t>t_0$ 时刻的态为$|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle$，其中演化算符 $U(t,t_0)$满足运动方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = (H + H_{\text{ext}})U(t,t_0). \tag{2.4.22}$$

如果没有外场或探测信号 $H_{\text{ext}} = 0$，则系统在 t 时刻的态为 $|\psi_0(t)\rangle = U_0(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle$，其中 $U_0(t,t_0)$的运动方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U_0(t,t_0) = HU_0(t,t_0). \tag{2.4.23}$$

我们关心的是由外场或探测信号引起的物理量观测值的变化，即

$$\bar{O}(t) \equiv \langle \psi(t) \mid \hat{O} \mid \psi(t) \rangle - \langle \psi_0(t) \mid \hat{O} \mid \psi_0(t) \rangle. \qquad (2.4.24)$$

利用 $H_{\text{ext}}=0$ 的海森伯表象，$\hat{O}^{\text{H}}(t) \equiv U_0^+(t,t_0)\hat{O}U_0(t,t_0)$，可以得到

$$\bar{O}(t) = \langle \psi(t_0) \mid L^+(t)\hat{O}^{\text{H}}(t)L(t) - \hat{O}^{\text{H}}(t) \mid \psi(t_0) \rangle, \qquad (2.4.25)$$

其中算符 $L(t) \equiv U_0^+(t,t_0)U(t,t_0)$ 满足运动方程，

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}L(t) = U_0^+(t,t_0)H_{\text{ext}}U(t,t_0) = H_{\text{ext}}^{\text{H}}(t)L(t). \qquad (2.4.26)$$

从方程(2.4.26)出发可以得到

$$\begin{aligned} L(t) &= 1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' H_{\text{ext}}^{\text{H}}(t')L(t') \\ &= 1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' H_{\text{ext}}^{\text{H}}(t') + \left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' H_{\text{ext}}^{\text{H}}(t') \int_{t_0}^{t'} \mathrm{d}t'' H_{\text{ext}}^{\text{H}}(t'') + \cdots. \end{aligned} \qquad (2.4.27)$$

在线性响应理论中只需将 $L(t)$ 展开到 $H_{\text{ext}}^{\text{H}}(t)$ 的一次项，于是得到

$$\bar{O}(t) = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \langle \psi(t_0) \mid [H_{\text{ext}}^{\text{H}}(t'), \hat{O}^{\text{H}}(t)] \mid \psi(t_0) \rangle. \qquad (2.4.28)$$

在零温度系统起始的状态 $|\psi(t_0)\rangle$ 一般是哈密顿量 H 的基态 $|\phi_0\rangle$，$|\psi(t_0)\rangle = |\phi_0\rangle$.

外场或探测信号通常作用于某一物理量 $\hat{Q}$，即 $H_{\text{ext}}^{\text{H}}(t) = h(t)\hat{Q}^{\text{H}}(t)$，其中系数 $h(t)$ 正比于外场或探测信号的强度. 将其代入(2.4.28)式可得

$$\bar{O}(t) = \frac{1}{\hbar}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' h(t') D^{\text{R}}(t,t'), \qquad (2.4.29)$$

其中推迟相关函数 $D^{\text{R}}(t,t')$ 的定义为

$$D^{\text{R}}(t,t') \equiv -\mathrm{i}\theta(t-t') \langle \phi_0 \mid [\hat{O}^{\text{H}}(t), \hat{Q}^{\text{H}}(t')] \mid \phi_0 \rangle. \qquad (2.4.30)$$

可以定义相应的时序相关函数 $D(t,t')$，

$$D(t,t') \equiv -\mathrm{i} \langle \phi_0 \mid \mathrm{T}\{\hat{O}^{\text{H}}(t)\hat{Q}^{\text{H}}(t')\} \mid \phi_0 \rangle. \qquad (2.4.31)$$

在很多情况下，$\hat{O}$ 与 $\hat{Q}$ 是一对共厄算符，由 Lehmann 表示可得它们的傅氏系数满足关系式

$$\mathrm{Re}D^{\text{R}}(\omega) = \mathrm{Re}D(\omega), \quad \mathrm{Im}D^{\text{R}}(\omega) = \mathrm{sgn}\omega \mathrm{Im}D(\omega). \qquad (2.4.32)$$

时序相关函数也是多粒子格林函数，在下节中将讲到可以用格林函数的微扰法来计算这些函数. 因此在理论工作中可以首先计算时序相关函数 $D(t,t')$，然后再利用解析关系(2.4.32)式得到推迟相关函数 $D^{\text{R}}(t,t')$.

材料的许多物理性质都可以用各种相关函数描述，例如泡利顺磁磁化率正比于自旋与自旋的相关函数，极化率正比于电荷密度与电荷密度的相关函数. 久保(Kubo)首先得到了电导率和电流密度与电流密度相关函数的关系，即久保公式

$$\sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q},\omega)=\frac{1}{\omega}\int_0^\infty \mathrm{d}t\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\langle\phi_0\mid[j_\alpha^{\mathrm{H}+}(\boldsymbol{q},t),j_\beta^{\mathrm{H}}(\boldsymbol{q},0)]\mid\phi_0\rangle+\mathrm{i}\delta_{\alpha\beta}\frac{n_0e^2}{m\omega},\tag{2.4.33}$$

其中 n_0 是电子密度，$\boldsymbol{j}=\mathrm{i}\hbar e[\hat{\psi}^+\nabla\hat{\psi}-(\nabla\hat{\psi}^+)\hat{\psi}]/2m$ 是顺磁部分的电流密度.

§2.5 T=0 的多体微扰论

一、相互作用表象

在多体微扰论中，通常把粒子间的相互作用当作微扰，于是哈密顿量可以写作

$$H=H_0+H_1,\tag{2.5.1}$$

其中非微扰项 H_0 为单粒子哈密顿量，微扰项 H_1 为相互作用. 在薛定谔表象下，状态随时间变化

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mid\phi^{\mathrm{S}}\rangle=H\mid\phi^{\mathrm{S}}\rangle,\tag{2.5.2}$$

而力学量 A^{S} 则不随时间变化，这里上角标表示是在薛定谔表象下. 而格林函数是定义在海森伯表象下，它的特点是力学量 A^{H} 随时间变化而状态 $|\phi^{\mathrm{H}}\rangle$ 不随时间变化，海森伯表象与薛定谔表象通过正则变换相联系，

$$\mid\phi^{\mathrm{S}}\rangle=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}\mid\phi^{\mathrm{H}}\rangle,\tag{2.5.3}$$

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}A^{\mathrm{S}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}=A^{\mathrm{H}}.$$

这两种表象在处理相互作用时都不太方便. 为此需要引入另一表象，称作“相互作用表象”，它的定义是

$$\mid\phi^{\mathrm{S}}\rangle=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0t/\hbar}\mid\phi^{\mathrm{I}}\rangle,\tag{2.5.4}$$

$$A^{\mathrm{I}}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t/\hbar}A^{\mathrm{S}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0t/\hbar}.\tag{2.5.5}$$

显然，在相互作用表象下状态 $|\phi^{\mathrm{I}}\rangle$ 满足方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mid\phi^{\mathrm{I}}\rangle=H_1^{\mathrm{I}}\mid\phi^{\mathrm{I}}\rangle,\tag{2.5.6}$$

其中

$$H_1^{\mathrm{I}}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t/\hbar}H_1^{\mathrm{S}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0t/\hbar}.$$

在相互作用表象下可以定义演化算符 $U(t,t')$，

$$\mid\phi^{\mathrm{I}}(t)\rangle=U(t,t')\mid\phi^{\mathrm{I}}(t')\rangle,\tag{2.5.7}$$

从(2.5.6)式可以得到它的运动方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t')=H_1^{\mathrm{I}}(t)U(t,t').\tag{2.5.8}$$

根据定义，显然演化算符具有性质

$$U(t,t'') = U(t,t')U(t',t'').$$

如果 H_1 是在 $t=t_0$ 时刻引进的，则应有 $|\phi^{\mathrm{I}}(t_0)\rangle = |\phi^{\mathrm{H}}\rangle$. 无论在哪个表象，力学量的平均值都是一样的，与选用的表象无关

$$\langle\phi^{\mathrm{S}}(t)\mid A^{\mathrm{S}}\mid\phi^{\mathrm{S}}(t)\rangle = \langle\phi^{\mathrm{H}}\mid A^{\mathrm{H}}(t)\mid\phi^{\mathrm{H}}\rangle = \langle\phi^{\mathrm{I}}(t)\mid A^{\mathrm{I}}(t)\mid\phi^{\mathrm{I}}(t)\rangle.$$

所以可以得到

$$A^{\mathrm{H}}(t) = U(t_0,t)A^{\mathrm{I}}(t)U(t,t_0), \tag{2.5.9}$$

这就是海森伯表象中的算符与相互作用表象中算符的关系.

二、Gell-Mann 和 Low 定理

为了便于分析，在微扰论中常用一种“绝热连续”(即无限缓慢地)引入微扰的数学技巧，即假设

$$H_1(t) = H_1(0)\mathrm{e}^{-\delta|t|}, \quad \delta\to 0_+. \tag{2.5.10}$$

在这个过程中，相互作用在无穷长时间以前和以后都消失，而在 $t=0$ 时刻达到真正需要考虑的情况. 针对绝热连续过程，在 1951 年 Gell-Mann 和 Low 证明了一个定理[1]：

$$|\phi^{\mathrm{I}}(t=0)\rangle = U(0,-\infty)\mid\phi_0^{(0)}\rangle$$

是 H 的一个本征态，其中 $|\phi_0^{(0)}\rangle$ 是 H_0 的基态. 在微扰论成立的前提下，虽然没有严格证明，人们普遍认为 $|\phi^{\mathrm{I}}(t=0)\rangle$ 就是 $H=H_0+H_1$ 的基态，故写成

$$|\phi_0^{\mathrm{I}}(t=0)\rangle = U(0,-\infty)\mid\phi_0^{(0)}\rangle. \tag{2.5.11}$$

Gell-Mann 和 Low 定理可以用来计算力学量在基态的平均值

$$\begin{aligned}\langle\phi_0^{\mathrm{H}}\mid A^{\mathrm{H}}(t)\mid\phi_0^{\mathrm{H}}\rangle &= \langle\phi_0^{\mathrm{I}}(t)\mid A^{\mathrm{I}}(t)\mid\phi_0^{\mathrm{I}}(t)\rangle \\ &= \langle\phi_0^{(0)}\mid U(-\infty,t)A^{\mathrm{I}}(t)U(t,-\infty)\mid\phi_0^{(0)}\rangle.\end{aligned}$$

再利用

$$U(-\infty,t) = U(-\infty,\infty)U(\infty,t), \quad U(\infty,-\infty)\mid\phi_0^{(0)}\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta}\mid\phi_0^{(0)}\rangle,$$

可以进一步得到

$$\langle\phi_0^{\mathrm{H}}\mid A^{\mathrm{H}}(t)\mid\phi_0^{\mathrm{H}}\rangle = \frac{\langle\phi_0^{(0)}\mid U(\infty,t)A^{\mathrm{I}}(t)U(t,-\infty)\mid\phi_0^{(0)}\rangle}{\langle\phi_0^{(0)}\mid U(\infty,-\infty)\mid\phi_0^{(0)}\rangle}, \tag{2.5.12}$$

其中

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Delta} \equiv 1/\langle\phi_0^{(0)}\mid U(\infty,-\infty)\mid\phi_0^{(0)}\rangle.$$

在更进一步计算时，首先需要用微扰方法来计算演化算符. 可以用迭代法来解方程(2.5.8)式，把演化算符进行展开，得到

$$U(t,t') = 1 + \sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t'}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_n H_1^{\mathrm{I}}(t_1)H_1^{\mathrm{I}}(t_2)\cdots H_1^{\mathrm{I}}(t_n). \tag{2.5.13}$$

但是在(2.5.13)式中，每个时间的积分上下限有很强的限制条件. 可以引入 Dyson 时序乘积[2] $\mathrm{P}[A(t_1)A(t_2)\cdots A(t_n)]$来简化(2.5.13)式，其中时序乘积算符 P 的意义是把括号中各个算符按时刻 $t_1,t_2,\cdots,t_n$ 的先后顺序由右向左排列，但不像定义编时乘积算符 T 那样引入正负号. 这样 $U(t,t')$就可以写为

$$U(t,t')=1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_n\mathrm{P}[H_1^{\mathrm{I}}(t_1)H_1^{\mathrm{I}}(t_2)\cdots H_1^{\mathrm{I}}(t_n)].\tag{2.5.13'}$$

虽然 P 乘积和 T 乘积定义是不同的，但当 H_1 中包含偶数个场算符时，例如对二体作用

$$H_1=\frac{1}{2}\int\mathrm{d}q\mathrm{d}q'\hat{\psi}^{+}(q)\hat{\psi}^{+}(q')V(q,q')\hat{\psi}(q)\hat{\psi}(q'),$$

P 乘积和 T 乘积的结果相等.

在微扰项 H_1^{I} 中的场算符也是定义在相互作用表象中的算符

$$\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(q)\equiv\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}\hat{\psi}^{\mathrm{S}}(q)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}.$$

为了形式上的对称，常常把相互作用势写为

$$\widetilde{V}(q,t;q',t')=V(q,q')\delta(t-t').\tag{2.5.14}$$

如果定义记号 $x\equiv(q,t)$，$\mathrm{d}x\equiv\mathrm{d}q\mathrm{d}t$，则有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}tH^{\mathrm{I}}(t)=\frac{1}{2}\int\mathrm{d}x\mathrm{d}x'\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x)\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x')\widetilde{V}(x,x')\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x')\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x),\tag{2.5.15}$$

把它代入(2.5.13′)式就使 U 的表达式对时间和空间的积分在形式上对称，所有的积分都是 x 在整个时空的积分.

到了这一步就很有利于建立 $G(x,x')$和无相互作用系统的格林函数 $G^{(0)}(x,x')$之间的关系了. 按照定义，有相互作用的系统的格林函数为

$$G(x,x')\equiv-\mathrm{i}\langle\phi_0^{\mathrm{H}}\mid\mathrm{T}\{\hat{\psi}^{\mathrm{H}}(x)\hat{\psi}^{\mathrm{H}+}(x')\}\mid\phi_0^{\mathrm{H}}\rangle,$$

利用与得到方程(2.5.12)类似的方法以及(2.5.13′)式，可以得到

$$G(x,x')=N(x,x')/D,\tag{2.5.16}$$

其中

$$\begin{aligned}N(x,x')&\equiv-\mathrm{i}\langle\phi_0^{(0)}\mid\mathrm{T}\{U(\infty,-\infty)\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x)\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x')\}\mid\phi_0^{(0)}\rangle\\&=-\mathrm{i}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{1}{2}\right)^n\frac{1}{n!}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\int\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_1'\int\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_2'\cdots\int\mathrm{d}x_n\mathrm{d}x_n'\\&\quad\times\langle\phi_0^{(0)}\mid\mathrm{T}\Big\{\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x)\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x')\prod_{j=1}^{n}\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x_j)\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x_j')\widetilde{V}(x_j,x_j')\\&\quad\cdot\hat{\psi}^{I}(x_j')\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x_j)\Big\}\mid\phi_0^{(0)}\rangle,\end{aligned}\tag{2.5.17}$$

其中式中每一组场算符乘积 $\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x_j)\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x_j')\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x_j')\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x_j)$以及 $\widetilde{V}(x_j,x_j')$都来自同

一个微扰项 $H_1^{\mathrm{I}}(t_j)$，而开始的场算符乘积 $\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x)\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x')$ 则来自格林函数定义式中的场算符. 而格林函数(2.5.16)式中的分母是

$$D \equiv \langle \phi_0^{(0)} \mid U(\infty, -\infty) \mid \phi_0^{(0)} \rangle$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{1}{n!}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n \int \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}x_1' \int \mathrm{d}x_2 \mathrm{d}x_2' \cdots \int \mathrm{d}x_n \mathrm{d}x_n'$$

$$\times \langle \phi_0^{(0)} \mid \mathrm{T}\left\{\prod_{j=1}^{n} \hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x_j)\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}(x_j')\widetilde{V}(x_j, x_j')\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x_j')\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x_j)\right\} \mid \phi_0^{(0)} \rangle. \tag{2.5.18}$$

三、维克定理

不难看出，(2.5.17)和(2.5.18)两式有一些共同的特点：(1) 它们都包含着某个算符 $\hat{O}$ 在无微扰时的基态 $|\phi_0^{(0)}\rangle$ 上的期待值 $\langle\phi_0^{(0)}|\hat{O}|\phi_0^{(0)}\rangle$；(2) 算符 $\hat{O}$ 都是由偶数个场算符 $\hat{\psi}$ 或 $\hat{\psi}^+$ 的编时乘积 T{…}组成，且 $\hat{\psi}$ 与 $\hat{\psi}^+$ 的数目相等；(3) 这些场算符都是在相互作用表象中的算符 $\hat{\psi}^{\mathrm{I}}, \hat{\psi}^{\mathrm{I}+}$，等价于在无相互作用系统中的海森伯算符：

$$\hat{\psi}^{\mathrm{I}}(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}\hat{\psi}^{\mathrm{S}}(q)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t} = \hat{\psi}^{\mathrm{H}}(x)\mid_{H_1=0}.$$

正因为有这些特点，才有可能把这类期待值 $\langle\phi_0^{(0)}|\hat{O}|\phi_0^{(0)}\rangle$ 表示为一系列单粒子格林函数 $G^{(0)}$ 的乘积，这就是维克(Wick)在 1950 年提出的定理[3].

其证明步骤如下：首先，可以把场算符分成两类，一类称作“消灭算符”(标为 $\hat{b}$)，它作用在无相互作用的多粒子系统的基态为零，即 $\hat{b}|\phi_0^{(0)}\rangle \equiv 0$；另一类称作“产生算符”(标为 $\hat{b}^+$)，它们的共轭算符作用在无相互作用的基态为零，即 $\langle\phi_0^{(0)}|\hat{b}^+ \equiv 0$. 如果把场算符乘积排成 $\prod_i \hat{b}_i^+ \prod_j \hat{b}_j$ 的形式，则称为这些算符的“正规乘积”，以 N{…}表示. 两个算符的编时乘积与正规乘积之差称为“收缩”，以 $\overline{AB}$ 表示，

$$\overline{AB} \equiv \mathrm{T}(AB) - \mathrm{N}(AB). \tag{2.5.19}$$

维克指出多个算符的编时乘积可以写成各种可能的收缩与正规乘积的乘积之和，

$$\mathrm{T}(F_1F_2\cdots F_N) = \mathrm{N}(F_1F_2\cdots F_N) + \sum_{i<j}\lambda_{ij}\,\overline{F_iF_j}\,N_{ij}(F_1F_2\cdots F_N)$$

$$+ \sum_{i<j,k<l}\lambda_{ijkl}\,\overline{F_iF_j}\;\overline{F_kF_l}\,N_{ijkl}(F_1F_2\cdots F_N) + \cdots$$

$$+ \sum_{f_1<f_2,\cdots,f_{N-1}<f_N}\lambda_{f_1f_2\cdots f_{N-1}f_N}\,\overline{F_{f_1}F_{f_2}}\;\overline{F_{f_3}F_{f_4}}\cdots\overline{F_{f_{N-1}}F_{f_N}}, \tag{2.5.20}$$

这里 N_{ij} 表示相乘的算符中不含有 F_i 和 F_j，而符号 $\lambda_i = \pm 1$ 由将算符按照相应顺序排列后算符交换次数的奇偶性而定.

以上关系式(2.5.20)式就被称为维克定理. 其原理是显而易见的，因为总是可

以在 N{…}算符结果的基础上进行若干次的场算符易位来得到相应的 T{…}算符结果，而两排序算符之差等于多次换位所对应的收缩. 如果某一对算符的乘积 AB 在 T{…}和 N{…}中排列的次序相同，则显然有$\overline{AB}=\mathrm{T}\{\cdots\}-\mathrm{N}\{\cdots\}=0$，所以在(2.5.20)式中所有不需换位的收缩就没有贡献.

由 N(AB)的定义显然有$\langle\phi_0^{(0)}|\mathrm{N}(AB)|\phi_0^{(0)}\rangle=0$，所以

$$\overline{AB}=\langle\phi_0^{(0)}\mid\overline{AB}\mid\phi_0^{(0)}\rangle=\langle\phi_0^{(0)}\mid\mathrm{T}(AB)\mid\phi_0^{(0)}\rangle. \tag{2.5.21}$$

如果 AB 是 $\hat{\psi}^{\mathrm{I}}\hat{\psi}^{\mathrm{I}+}$，则(2.5.21)就是无相互作用的多粒子系统中的格林函数 $G^{(0)}$.

四、费曼图[4]

在维克定理的基础上，可以用图形来直观地表示(2.5.16)—(2.5.18)式以利于格林函数的分析和运算. 场算符的编时乘积在无相互作用基态上的平均值可以用(2.5.20)式来计算，

$$\begin{aligned}&\langle\phi_0^{(0)}\mid\mathrm{T}(F_1\cdots F_{2N})\mid\phi_0^{(0)}\rangle\\&\quad=\sum\lambda_{i_1j_1,\cdots,i_Nj_N}\overline{F_{i_1}F_{j_1}}\cdots\overline{F_{i_N}F_{j_N}}\\&\quad=\sum\lambda_{i_1j_1,\cdots,i_Nj_N}\langle\phi_0^{(0)}\mid\mathrm{T}(F_{i_1}F_{j_1})\mid\phi_0^{(0)}\rangle\cdots\langle\phi_0^{(0)}\mid\mathrm{T}(F_{i_N}F_{j_N})\mid\phi_0^{(0)}\rangle\\&\quad=\sum\lambda_{i_1j_1,\cdots,i_Nj_N}\prod_{l=1}^{N}\mathrm{i}G^{(0)}(x_{i_l}x_{j_l}),\end{aligned}\tag{2.5.20$'$}$$

其结果可以用无相互作用系统的格林函数 $G^{(0)}$ 来表示，(2.5.20′)式中的求和号 $\sum$ 包括了各种可能的组合.

如果以箭尾表示电子的产生算符 $\hat{\psi}^+$，以箭头表示湮没算符 $\hat{\psi}$，以波纹线表示定义在四维空间的相互作用 $\tilde{V}$，(2.5.17)和(2.5.18)两式的前几项则可以画成以下图形

$N(x,x')=$ … $+\cdots$,

$D=1+$ … $+\cdots$.

从这些例子可以看出一些普遍规律：(1) 对应格林函数分子 $N(x,x')$的图形可分为与(x,x')全连通和不全连通的两大类；(2) $N(x,x')$中的不全连通图形总可表示为一个全连通图形和格林函数分母 D 中一个图形的乘积，而且任何一个 N 中全连通图形和任何一个 D 中图形的乘积也仍然是 N 中的图形(更高级的不全连通图形)；(3) n 级的拓扑等价图形共有 $2^n n!$ 个，其中因子 2^n 来自于 n 个微扰项内部的两个时空点(x_i,x_i')的交换对称性，而因子 $n!$ 来自不同的两个微扰项(x_i,x_i')

与(x_j,x_j')的交换对称性.

因此,可以把(2.5.16)式作明显的简化,消去分母上的D和每项前面的$\frac{1}{2^n n!}$因子,并且在$N(x,x')$中只对拓扑不等价的全连通图形求和,于是可以得到

$$G(x,x') = -\mathrm{i}\sum_{n=0}^{\infty}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\int\prod_{j=1}^{n}\mathrm{d}x_j\mathrm{d}x_j'\left[(-1)^m\prod_{l=0}^{2n}\mathrm{i}G^{(0)}(l)\prod_{i=0}^{n}\widetilde{V}(x_i,x_i')\right]_{\mathrm{c.u.}},$$
(2.5.22)

其中附标 c.u. 表示只限于全连通拓扑不等价图形,$G^{(0)}(l)$是图中的第l根粒子线对应的格林函数表达式.

对(2.5.22)式做图形展开的规则可以综述如下:

(1) 格林函数展开的第n阶对应于所有各对时空点(x_i,x_i')之间的n根作用线(以波纹线表示)和$x,x';x_1,\cdots,x_n;x_1',\cdots,x_n'$等$2n+2$个顶点之间的$2n+1$根粒子线(以实线表示)组成的全连通拓扑不等价图形.

(2) 对于每个图形,x和x'是外点,分别是一根粒子线的终点和起点,而其余$2n$个点x_i和x_i'则是"角顶点",是两根粒子线和一根作用线的交点.

(3) 每根粒子线对应于无相互作用系统的格林函数$G^{(0)}(x_i,x_j)$,其中$x_i=(q_i,t_i)$和$x_j=(q_j,t_j)$是这根粒子线的终点和起点.相互作用波纹线连接两个同时的点.如果t_i与t_j相同时,则根据H_1的定义式应理解为$t_j=t_i+0_+$.

(4) 每根粒子线形成的圈是$-G^{(0)}(q_i,t;q_i,t+0_+)$,也就是无相互作用系统在$q_i$处的电子密度,粒子线形成圈后多一个负号.可以证明如果图形中含有m个只由粒子线组成的圈,就在(2.5.22)式中出现$(-1)^m$的因子.

(5) 需要对所有角顶点的时空坐标求积分.

(6) 最后再乘以因子$\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n$.

(作为练习,读者可自行展开(2.5.22)式中的$G(x,x')$到$n=2$项,以图形表示.)

根据上节的介绍,也可以在波矢和能量空间定义格林函数.对于有空间平移不变性的系统,格林函数在波矢和能量空间展开的规则与坐标空间大致相同,也是求所有全连通拓扑不等价的图形之和,具体规则如下:

(1) 展开式的n阶项包括所有含n根相互作用线和$2n+1$根粒子线的拓扑不等价全连通图形.

(2) 每个全连通图有两根外线(粒子线)与$2n-1$根内粒子线,每根粒子线对应于无相互作用时的格林函数

$$G^{(0)}(\boldsymbol{k},E) = \hbar/[E-\varepsilon_k^{(0)}+\mathrm{i}\delta\mathrm{sign}(k-k_{\mathrm{F}})],$$

其中$\varepsilon_k^{(0)}$是无相互作用时单粒子的能量.另外有$2n$个角顶点,它们是粒子线与相

互作用线的交点. 在每个角顶点遵守动量守恒和能量守恒规则. 如果相互作用与自旋无关,则还应遵守自旋守恒. 每根相互作用线对应于 $V(\boldsymbol{k},E)=\int e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r})d^3r$,其中 $V(\boldsymbol{r})$是粒子间的二体作用势.

(3) 每个单粒子线构成的圈是 $-2\pi i\delta(E-\varepsilon_k^{(0)})\theta(k_F-k)$. 图形中如含 m 个由粒子线构成的圈,则应乘上因子$(-1)^m$.

(4) 对 n 个独立的内线能量和动量求积分

$$\sum_{E_i}=\frac{1}{2\pi\hbar}\int dE_i,\quad \sum_{k}=\frac{1}{8\pi^3}\int d^3k.$$

(5) 最后乘以因子$\left(\frac{i}{\hbar}\right)^n$.

五、Dyson 方程(无穷级数部分求和)

格林函数(2.5.22)式的头三项展开可以写为

$$G^{(0)}+G^{(0)}(\Sigma_1^{(1)}+\Sigma_2^{(1)})G^{(0)},\tag{2.5.23}$$

其中

$\Sigma_1^{(1)}\equiv$ [图],　$\Sigma_2^{(1)}\equiv$ [图],

它们都包含一根粒子线和一根相互作用线,被称为"一阶自能项". 在 $n=2$ 阶有四项

[图] + [图] + [图] + [图],

它们可以合并写成

$$G^{(0)}(\Sigma_1^{(1)}+\Sigma_2^{(1)})G^{(0)}(\Sigma_1^{(1)}+\Sigma_2^{(1)})G^{(0)}.$$

不难推想,三阶图形中一定也有八个图形,可以合并写作

$$G^{(0)}(\Sigma_1^{(1)}+\Sigma_2^{(1)})G^{(0)}(\Sigma_1^{(1)}+\Sigma_2^{(1)})G^{(0)}(\Sigma_1^{(1)}+\Sigma_2^{(1)})G^{(0)}.$$

如果把无穷项中类似的由 $\Sigma^{(1)}\equiv(\Sigma_1^{(1)}+\Sigma_2^{(1)})$乘积得出的项都写在一起,则其总贡献 $G^{(1)}$ 可以写作

$$\begin{aligned}G^{(1)}&=G^{(0)}+G^{(0)}\Sigma^{(1)}G^{(0)}+G^{(0)}\Sigma^{(1)}G^{(0)}\Sigma^{(1)}G^{(0)}+\cdots\\&=G^{(0)}+G^{(0)}\Sigma^{(1)}G^{(1)}=G^{(0)}+G^{(1)}\Sigma^{(1)}G^{(0)}.\end{aligned}\tag{2.5.24}$$

因此,它的解是

$$G^{(1)}=1/[1/G^{(0)}-\Sigma^{(1)}].\tag{2.5.25}$$

从以上的讨论中我们可以看出,全连通图形还可以进一步分成两大类. 一类不能被分割为中间只用一条内粒子线联系起来的两个部分,例如图 2.5.1 中的两个

图，这一类型的图被称为“本质图形”.另一类则可以被分割成仅用一条内粒子线连接起来的两个部分，例如图 2.5.2，这类图被称为“非本质图形”.



图 2.5.1 一级本质图形　　图 2.5.2 非本质图形示意

如果把所有 n 阶本质图形中去掉首尾格林函数线 $G^{(0)}$ 后的部分之和记作 $\Sigma^{(n)}$，则由(2.5.22)式格林函数 G 可写作

$$G = G^{(0)} + G^{(0)}\Sigma_p G = G^{(0)} + G\Sigma_p G^{(0)}, \tag{2.5.26}$$

即

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G^{(0)}} - \Sigma_p, \tag{2.5.27}$$

其中

$$\Sigma_p \equiv \sum_{n=1}^{\infty}\Sigma^{(n)} \tag{2.5.28}$$

是所有各阶本质图形对应的自能项的总和.方程(2.5.26)和(2.5.27)被称为 Dyson 方程，它和格林函数的运动方程(2.4.17)式等效.但是现在可以利用费曼图来理解自能 Σ 的结构并系统地进行计算.

这种分析格林函数的方法也可以应用于分析互作用线 $V(x_i, x_i')$.例如，可以把简单相互作用 $V(x_i, x_i')$ 换成图 2.5.3 所示包括各阶的 $V^{(1)}$，其代数方程形式为

$$V^{(1)} = V + V\Pi^{(1)}V + V\Pi^{(1)}V\Pi^{(1)}V + \cdots = \frac{1}{1 - V\Pi^{(1)}}V = \frac{1}{V^{-1} - \Pi^{(1)}}, \tag{2.5.29}$$



图 2.5.3 一种典型的近似(RPA 近似)

其中 $\Pi^{(1)}$ 是图 2.5.3 中由两根粒子线构成的圈图对应的表达式，被称为“极化”函数.如果以 $V^{(1)}$ 代替 V，代入一阶格林函数的图形如图 2.5.1 所示，则可以看出，许多更高阶的图形将自动被包括在内.所以，从作用线的角度考虑无穷级数的部分求和，也是一个很重要的简化计算方法.

对于相互作用的图形，也可以定义本质图形和非本质图形，它们的区别在于是否可以分成中间只用一根互作用线连接起来的两部分.例如图 2.5.3 中的第二图是一种最简单的本质图形，而图 2.5.3 中的第三图是通过中间的作用线连接起来的两个部分，因而是非本质图形.当然相互作用的本质图形很多，也可以类似

(2.5.27)式那样,把经过各种极化修正的势场写为 V_s,得

$$V_s = (1 - V\Pi_p)^{-1}V, \tag{2.5.30}$$

其中

$$\Pi_p \equiv \sum_{n=1}^{\infty}\Pi^{(n)}, \tag{2.5.31}$$

$\Pi^{(n)}$ 是所有第 n 阶本质极化图形之和,而 Π_p 是所有本质极化图形之和. 如果把(2.5.30)式与§1.2 的(1.2.12)式相比,就可以看到它的物理意义,$(1-V\Pi_p)$相当于一个动态的介电函数 ε,通常称为介电函数算符. 如果近似地假设 $\Pi_p \approx \Pi^{(1)}$,就是常用的无规相位(RPA)近似,§2.8 将比较详细地进行讨论.

方程(2.5.30)还可以写成另一种形式

$$V_s = V + V\Pi V, \tag{2.5.32}$$

其中的 Π 被称为极化插入部,它包含了各种本质与非本质的极化图形之和. 与(2.5.30)式相比,可以将 Π 写成

$$\Pi = \Pi_p + \Pi_p V \Pi_p + \cdots = \Pi_p + \Pi_p V \Pi. \tag{2.5.33}$$

Π_p 被称为"正规极化",这类有四个端点的图形集合体也称为"顶角部分"(vortex).

§2.6 $T\neq 0$ 时的多体系统的格林函数

一、定义

当 $T\neq 0$ 时,多体系统所处的平衡状态不是基态,所以应该用热动平衡的系统平均来代替在零温格林函数定义(2.3.1)式中的基态平均. 首先定义巨正则系综的密度矩阵

$$\hat{\rho} \equiv \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta(H-\hat{N}\mu)}, \tag{2.6.1}$$

其中配分函数定义为

$$Z \equiv \mathrm{tr}[\mathrm{e}^{-\beta(H-\hat{N}\mu)}], \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \tag{2.6.2}$$

H 是系统的哈密顿算符,μ 是化学势,$\hat{N}$ 是系统的总粒子数算符,k_B 是玻尔兹曼常数,tr 是求算符的"秩"(对角元之和)的意思.

可以用密度矩阵来计算任何力学量 A 的热力学平均值,

$$\langle A\rangle = \mathrm{tr}(\hat{\rho}A), \tag{2.6.3}$$

而化学势 μ 是由系统的粒子数方程

$$\langle \hat{N}\rangle = \overline{N} \tag{2.6.4}$$

确定. 当 $T\neq 0$ 时,多体系统单粒子格林函数的定义是

$$G(x,x') \equiv -\mathrm{i}\langle \mathrm{T}[\hat{\psi}(x)\hat{\psi}^{+}(x')]\rangle = -\mathrm{i}\,\mathrm{tr}\{\hat{\rho}\mathrm{T}[\hat{\psi}(x)\hat{\psi}^{+}(x')]\}, \tag{2.6.5}$$

其中 $x\equiv(\boldsymbol{r},\xi,t)$包括位置、自旋和时间.更高阶的格林函数的定义也可以由此类推.

二、谱表示

如果以$|n\rangle$来标记 H 的本征态,在 $t>t'$时,

$$G(x,x')=-\mathrm{i}\frac{1}{Z}\sum_n\sum_m \mathrm{e}^{-\beta(E_n-N_n\mu)}\langle n\mid\hat{\psi}(x)\mid m\rangle\langle m\mid\hat{\psi}^+(x')\mid n\rangle$$
$$=-\mathrm{i}\frac{1}{Z}\sum_n\sum_m \mathrm{e}^{-\beta(E_n-N_n\mu)}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_m-E_n)(t-t')/\hbar}\langle n\mid\hat{\psi}(q)\mid m\rangle\langle m\mid\hat{\psi}^+(q')\mid n\rangle,\tag{2.6.6}$$

其中 q 代表$(\boldsymbol{r},\xi)$;在 $t<t'$时,

$$G(x,x')=\mathrm{i}\frac{1}{Z}\sum_n\sum_m \mathrm{e}^{-\beta(E_n-N_n\mu)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_m-E_n)(t-t')/\hbar}\langle n\mid\hat{\psi}^+(q')\mid m\rangle\langle m\mid\hat{\psi}(q)\mid n\rangle.\tag{2.6.7}$$

注意在(2.6.6)式中有 $N_m-N_n=1$,而在(2.6.7)式中有 $N_n-N_m=1$.如果更换(2.6.7)式中 n 和 m 的标号,则可以合并以上两式写作

$$G(x,x')=-\mathrm{i}\frac{1}{Z}\sum_n\sum_m \mathrm{e}^{-\beta(E_n-N_n\mu)}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_m-E_n)(t-t')/\hbar}\langle n\mid\hat{\psi}(q)\mid m\rangle\langle m\mid\hat{\psi}^+(q')\mid n\rangle$$
$$\times\left[\theta(t-t')-\mathrm{e}^{-\beta(E_m-E_n-\mu)}\theta(t'-t)\right].\tag{2.6.8}$$

如果把 $G(x,x')$作傅氏展开,就有

$$G(q,q',t-t')=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E(t-t')/\hbar}G(q,q',E),\tag{2.6.9}$$

并且可以得到与零温时(2.3.7)—(2.3.9)等公式相似的公式

$$G(q,q',E)=\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}EA(q,q',E')\left[\frac{1-f(E')}{E-E'+\mathrm{i}\delta}+\frac{f(E')}{E-E'-\mathrm{i}\delta}\right],\tag{2.6.10}$$

这里 $f(E)$是费米分布函数

$$f(E)=\left[1+\mathrm{e}^{\beta(E-\mu)}\right]^{-1},\tag{2.6.11}$$

$A(q,q',E)$也称为谱加权函数,和 $T=0$ 时的谱函数有许多相同的性质,其定义为

$$A(q,q',E)=\sum_n\sum_m\frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta(E_n-N_n\mu)}\{\langle n\mid\hat{\psi}(q)\mid m\rangle\langle m\mid\hat{\psi}^+(q')\mid n\rangle\delta(E-E_m+E_n)$$
$$+\langle n\mid\hat{\psi}^+(q')\mid m\rangle\langle m\mid\hat{\psi}(q)\mid n\rangle\delta(E-E_n+E_m)\}.\tag{2.6.12}$$

如果系统有空间平移不变性,则还可对动量空间作傅氏展开,有

$$g_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},E)=\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}EA_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},E')\left[\frac{1-f(E')}{E-E'+\mathrm{i}\delta}+\frac{f(E')}{E-E'-\mathrm{i}\delta}\right].\tag{2.6.13}$$

以上只给出了 $T\neq0$ 时多体系统格林函数的一般表达式.在 $T\neq0$ 时有相互作

用 H_1 系统的格林函数 $G(x,x')$ 与无相互作用($H_1=0$)系统的格林函数 $G^{(0)}(x,x')$ 之间是什么关系？是否能直接推广 $T=0$ 时的图解法来由 $G^{(0)}$ 解出 G? 这样做是非常困难的，因为牵涉到有 H_1 与无 H_1 时的许多激发态，它们之间的关系非常复杂.

§2.7　松原温度格林函数

松原(Matsubara)[5]首先注意到在(2.6.1)式中定义的密度矩阵 $\hat{\rho}$ 与前面讲到的演化算符 $U(t,t')$ 有一些类似的性质，从而提出了一个巧妙的表象变换，发展出一套计算 $T\neq 0$ 时格林函数的方法.

如果把 β 看成一个变量，则由(2.6.1)式可得熟知的布洛赫方程，

$$\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial\beta}=-(H-\hat{N}\mu)\hat{\rho}. \tag{2.7.1}$$

在薛定谔表象有关系式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\phi^{\mathrm{S}}\rangle=H|\phi^{\mathrm{S}}\rangle,$$

以及

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^{\mathrm{S}}=HU^{\mathrm{S}}. \tag{2.7.2}$$

和(2.7.1)式对比，可以看出，如果进行变换，令 $\beta\to\mathrm{i}t/\hbar$, $H-\hat{N}\mu\to H$, $\hat{\rho}\to U^{\mathrm{S}}$，两式就完全一样了. 因此，如果把时间理解为复数，就可以把多体系统的时间演变问题和统计问题在形式上纳入一个统一的框架来处理，这就是“松原方法”.

一、松原表象

松原提出，可以定义一个“广义的海森伯表象”(也称松原表象)如下(其中的算符以上标 M 来标记)

$$A^{\mathrm{M}}(\tau)\equiv \mathrm{e}^{\tau(H-\hat{N}\mu)/\hbar}A^{\mathrm{S}}\mathrm{e}^{-\tau(H-\hat{N}\mu)/\hbar}, \tag{2.7.3}$$

这里 A^{S} 是通常的薛定谔表象下的算符. 显然，如果 τ 取为纯虚数，$A^{\mathrm{M}}(\tau)$ 就和通常海森伯表象下的算符 $A^{\mathrm{H}}(t)$ 的定义一样.

与此相应，可以定义“松原温度格林函数”

$$G^{\mathrm{M}}(q,\tau;q',\tau')\equiv-\mathrm{tr}\{\hat{\rho}\mathrm{T}_\tau[\hat{\psi}^{\mathrm{M}}(q,\tau)\hat{\psi}^{\mathrm{M}+}(q,\tau')]\}, \tag{2.7.4}$$

这里 T_τ 是按 τ 的大小从左到右排列算符的编序乘积，τ 和 τ' 都在 $(0,\hbar\beta)$ 区间内定义.

二、G^{M} 的反周期性与谱表示

松原温度格林函数具有时间平移不变性，假如 $\bar{\tau}\equiv\tau-\tau'>0$，就可以得到

$$G^{\mathrm{M}}(q,\tau;q',\tau') = G^{\mathrm{M}}(q,\tilde{\tau};q',0) = -\frac{1}{Z}\mathrm{tr}[\mathrm{e}^{-\beta(H-\hat{N}\mu)}\hat{\psi}^{\mathrm{M}}(q,\tilde{\tau})\hat{\psi}^{\mathrm{M}+}(q',0)]. \tag{2.7.5}$$

松原温度格林函数在时间区间上还满足反周期边界条件

$$\begin{aligned}G^{\mathrm{M}}(q,\tilde{\tau};q',0) &= -\frac{1}{Z}\mathrm{tr}[\mathrm{e}^{-\beta(H-\hat{N}\mu)}\mathrm{e}^{\beta(H-\hat{N}\mu)}\hat{\psi}^{\mathrm{M}+}(q',0)\mathrm{e}^{-\beta(H-\hat{N}\mu)}\hat{\psi}^{\mathrm{M}}(q,\tilde{\tau})] \\ &= -\frac{1}{Z}\mathrm{tr}\{\mathrm{e}^{-\beta(H-\hat{N}\mu)}\mathrm{T}_{\tau}[\hat{\psi}^{\mathrm{M}+}(q,\hbar\beta)\hat{\psi}^{\mathrm{M}}(q,\tilde{\tau})]\} \\ &= -\frac{1}{Z}\mathrm{tr}\{\mathrm{e}^{-\beta(H-\hat{N}\mu)}\mathrm{T}_{\tau}[\hat{\psi}^{\mathrm{M}}(q,\tilde{\tau})\hat{\psi}^{\mathrm{M}+}(q,\hbar\beta)]\} \\ &= -G^{\mathrm{M}}(q,\tilde{\tau};q,\hbar\beta),\end{aligned}$$

其中用到了求秩的特性 $\mathrm{tr}(ABC)=\mathrm{tr}(BCA)=\mathrm{tr}(CAB)$. 同理也可证明

$$G^{\mathrm{M}}(q,0;q',\tilde{\tau}) = -G^{\mathrm{M}}(q,\hbar\beta;q',\tilde{\tau}).$$

因此,对多费米子系统有关系式:

$$G^{\mathrm{M}}(q,q';\tau-\tau') = -G^{\mathrm{M}}(q,q';\tau-\tau'\pm\hbar\beta). \tag{2.7.6}$$

根据这个反周期性质可以把 G^{M} 对 $\tau-\tau'$ 作傅氏级数展开

$$G^{\mathrm{M}}(q,q';\tau-\tau') = \frac{1}{\hbar\beta}\sum_{n}G^{\mathrm{M}}(q,q';\omega_n)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_n(\tau-\tau')}, \tag{2.7.7}$$

其中

$$\omega_n = \frac{1}{\hbar\beta}(2n+1)\pi.$$

三、松原微扰论

引用松原表象的最突出好处就是它能在有相互作用的多粒子系统与无相互作用系统之间建立起像 § 2.5 所讲的微扰论关系. 首先哈密顿量写作

$$H = H_0 + H_1,$$

其中非微扰项 H_0 为单粒子哈密顿量,而微扰项 H_1 为相互作用. 进一步定义松原相互作用表象,它是通过一个正则变换来定义的,

$$A^{\mathrm{MI}}(\tau) \equiv \mathrm{e}^{\tau(H_0-\hat{N}\mu)/\hbar}A^{\mathrm{S}}\mathrm{e}^{-\tau(H_0-\hat{N}\mu)/\hbar}. \tag{2.7.8}$$

与在(2.5.7)式中定义的时间演化算符相似,可以引入一个松原相互作用表象中的演化算符 $U^{\mathrm{M}}(\tau)$. 定义

$$\mathrm{e}^{-\tau(H_0+H_1-\hat{N}\mu)/\hbar} \equiv \mathrm{e}^{-\tau(H_0-\hat{N}\mu)/\hbar}U^{\mathrm{M}}(\tau), \tag{2.7.9}$$

显然有

$$U^{\mathrm{M}}(0) = 1, \quad \frac{\partial}{\partial\tau}U^{\mathrm{M}}(\tau) = -H_1(\tau)U^{\mathrm{M}}(\tau),$$

于是可以解得

$$U^{\mathrm{M}}(\tau) = \mathrm{T}_\tau\left\{\exp\left[-\int_0^\tau H_1(\tau)\mathrm{d}\tau/\hbar\right]\right\}. \qquad (2.7.10)$$

可以得到在松原相互作用表象和松原表象中算符的关系

$$A^{\mathrm{MI}}(\tau)U^{\mathrm{M}}(\tau) = U^{\mathrm{M}}(\tau)A^{\mathrm{M}}(\tau),$$

利用这个关系式把松原格林函数定义(2.7.4)式中松原表象下的算符换成松原相互作用表象下的算符与演化算符的乘积，经过整理可以得到松原格林函数在松原相互作用表象下的表达式

$$G^{\mathrm{M}}(q_1,\tau_1;q_2,\tau_2) = \frac{-\mathrm{tr}\{\mathrm{e}^{-\beta(H_0-\hat{N}\mu)}\mathrm{T}_\tau[\hat{\psi}^{\mathrm{MI}}(q_1,\tau_1)\hat{\psi}^{\mathrm{MI}+}(q_2,\tau_2)U^{\mathrm{M}}(\hbar\beta)]\}}{\mathrm{tr}[\mathrm{e}^{-\beta(H_0-\hat{N}\mu)}U^{\mathrm{M}}(\hbar\beta)]}. \qquad (2.7.11)$$

将(2.7.10)式代入(2.7.11)式并利用 Dyson 时序乘积，就得到

$$G^{\mathrm{M}}(q,\tau;q',\tau') = \frac{1}{D^{\mathrm{M}}}N^{\mathrm{M}}(q,\tau;q',\tau'), \qquad (2.7.12)$$

其中分子 $N^{\mathrm{M}}(q,\tau;q',\tau')$ 和分母 D^{M} 为

$$\begin{aligned}
&N^{\mathrm{M}}(q,\tau;q',\tau')\\
&= -\mathrm{tr}\left\{\mathrm{e}^{-\beta(H_0-\hat{N}\mu)}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{\hbar^n n!}\int_0^{\beta\hbar}\prod_{i=1}^{n}\mathrm{d}\tau_i\,\mathrm{T}_\tau\left[\hat{\psi}^{\mathrm{MI}}(q\tau)\hat{\psi}^{\mathrm{MI}+}(q'\tau')\prod_{j=1}^{n}H_1(\tau_j)\right]\right\}\\
&= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2^n\hbar^n n!}\int\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_1'\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}q_n'\int_0^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_1'\cdots\mathrm{d}\tau_n\mathrm{d}\tau_n'\prod_{i=1}^{n}\widetilde{V}(q_i-q_i')\\
&\quad\times G^{\mathrm{M}}_{2n+1,0}(q\tau,q_1\tau_1,q_1'\tau_1',\cdots,q_n\tau_n,q_n'\tau_n';q'\tau',q_1\tau_1,q_1'\tau_1',\cdots,q_n\tau_n,q_n'\tau_n'),\\
D^{\mathrm{M}} &= \mathrm{tr}\left\{\mathrm{e}^{-\beta(H_0-\hat{N}\mu)}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{\hbar^n n!}\int_0^{\beta\hbar}\prod_{i=1}^{n}\mathrm{d}\tau_i\,\mathrm{T}_\tau\left[\prod_{j=1}^{n}H_1(\tau_j)\right]\right\}\\
&= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2^n\hbar^n n!}\int\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_1'\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}q_n'\int_0^{\beta\hbar}\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\tau_1'\cdots\mathrm{d}\tau_n\mathrm{d}\tau_n'\prod_{i=1}^{n}\widetilde{V}(q_i-q_i')\\
&\quad\times G^{\mathrm{M}}_{2n,0}(q_1\tau_1,q_1'\tau_1',\cdots,q_n\tau_n,q_n'\tau_n';q_1\tau_1,q_1'\tau_1',\cdots,q_n\tau_n,q_n'\tau_n'), \qquad (2.7.13)
\end{aligned}$$

这里 $G^{\mathrm{M}}_{2n+1,0}$ 和 $G^{\mathrm{M}}_{2n,0}$ 分别是$(2n+1)$对和 $2n$ 对场算符 $\hat{\psi}^{\mathrm{MI}}\hat{\psi}^{\mathrm{MI}+}$ 的按虚时 τ 顺序排列的编时乘积 $\mathrm{T}_\tau(\cdots)$在无相互作用系统中的系综平均.

在热力学极限下无相互作用系统中的系综平均也遵循维克定理，这是由于只有当对应每个单粒子态的产生和湮没算符同样多时，系综平均才不为零，并且在热力学极限下，含有多个相同单粒子态的产生算符乘积或湮没算符乘积的项可以忽略，所以多粒子的格林函数可以用一对产生和湮没算符乘积的系综平均即单粒子的格林函数来表示，

$$G^{\mathrm{M}}_{2n+1,0}(q,q_1,q_1',\cdots,q_n,q_n';q',q_1,q_1',\cdots,q_n,q_n') = \sum_{(p)}(-1)^p\prod_{i=0}^{2n}G_0^{\mathrm{M}}(\tilde{q}_{p_i},\tilde{q}'_{p_i}), \qquad (2.7.14)$$

其中 $\tilde{q}'_{p_i}$ 取在数集$\{q',q_1,q_1',\cdots,q_n,q_n'\}$中，而 $\tilde{q}_{p_i}$ 取在数集$\{q,q_1,q_1',\cdots,q_n,q_n'\}$中，标记$\{p\}$是指各种排列组合，符号$(-1)^p$ 取决于在相应的排列组合中场算符的易位次数.

因为松原表象中格林函数的展开形式(2.7.12)—(2.7.14)式与零温时格林函数的展开形式(2.5.16)—(2.5.18)式非常相似，可以全部借用§2.5讲过的一套费曼图分析方法来求出各阶对应的图形. 可以消去格林函数的分母 D^{M}，而只需要计算格林函数分子 $N^{\mathrm{M}}(q,\tau;q',\tau')$中的全连通拓扑不等价图形.

图解计算松原温度格林函数各级微扰项的规则与 $T=0$ 时相似. 我们不在此详述. 读者可以参看有关的专著，在此我们只写出较常使用的动量空间的作图规则：

(1) 画出由 n 根互作用线和 $2n+1$ 根粒子线组成的所有拓扑不等价的全连通图形.

(2) 每根线带有方向，对应一个波矢和松原频率 ω_n，这两个量在各顶点守恒.

(3) 每根粒子线对应于无相互作用系统的松原格林函数

$$G_0^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{k},\omega_n)=\hbar/[\mathrm{i}\,\hbar\omega_n-(\varepsilon_k^{(0)}-\mu)]. \tag{2.7.15}$$

(4) 每根相互作用线对应于

$$V(\boldsymbol{k},\omega_m)\equiv V(\boldsymbol{k}). \tag{2.7.16}$$

(5) 对所有 n 个独立的内波矢积分，对 n 个独立的内频率求和.

(6) 乘以$[-\beta\hbar^2(2\pi)^3]^{-n}(-1)^F$，$F$ 是闭合粒子线环的数目.

(7) 每当一根粒子线闭合或者它的两端与同一根相互作用线连接，都要插入一个收敛因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_n\eta}$，$\eta=0_+$.

从以上的规则中可以看到在计算有相互作用系统的松原格林函数时，要碰到一个具体的技术问题，就是对分立的频率 $\mathrm{i}\omega_m$ 求和. 根据前面讲过的费米子松原温度格林函数的反周期性质(2.7.5)式，在把它作傅氏级数展开[(2.7.7)式]时，有

$$\omega_m=\frac{(2m+1)\pi}{\beta\hbar}, \tag{2.7.17}$$

其中 m 为整数. 因此可以把对 ω_m 的求和 $\sum_m \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_m\eta}(\mathrm{i}\omega_m-x)^{-1}$ 写成以下形式

$$\sum_m\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_m\eta}}{\mathrm{i}\omega_m-x}=-\frac{\beta\hbar}{2\pi\mathrm{i}}\int_c\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{e}^{\beta\hbar z}+1}\frac{\mathrm{e}^{\eta z}}{z-x}, \tag{2.7.18}$$

其中积分路径 c 如图 2.7.1 所示. 在证明(2.7.18)式的过程中用到了留数定理，以及复变函数 $\beta\hbar[\exp(\beta\hbar z)+1]^{-1}$的极点在 $z=\mathrm{i}\omega_m$ 而其留数是-1. 可以进一步将积分路径 c 换成 $\Gamma+c'$，其中 c'是紧贴实轴辐射地趋于无穷大. 当 Γ 的半径趋于无穷大时，在 Γ 上的积分约为

$$\int_\Gamma \frac{e^{\eta z}}{e^{\beta\hbar z}+1}\frac{dz}{z-x}$$

$$\approx \int_{|z|\to\infty} \frac{dz}{|z|} e^{-\beta\hbar \mathrm{Re}(z)}\theta[\mathrm{Re}(z)] + \int_{|z|\to\infty} \frac{dz}{|z|} e^{\eta \mathrm{Re}(z)}\theta[-\mathrm{Re}(z)] = 0, \tag{2.7.19}$$

于是可以得到

$$\sum_m \frac{e^{i\omega_m \eta}}{i\omega_m - x} = -\frac{\beta\hbar}{2\pi i}\int_c \frac{dz}{e^{\beta\hbar z}+1}\frac{e^{\eta z}}{z-x} = \frac{\beta\hbar}{e^{\beta\hbar x}+1}. \tag{2.7.20}$$

以上的结果是针对多电子系统.顺便指出,如果考虑的是玻色子多体系统,则松原格林函数满足周期性边界条件,相应的频率是 $\omega_m = 2m\pi/(\beta\hbar)$,对频率的求和结果为

$$\sum_m \frac{e^{i\omega_m \eta}}{i\omega_m - x} = -\frac{\beta\hbar}{e^{\beta\hbar x}-1}. \tag{2.7.21}$$

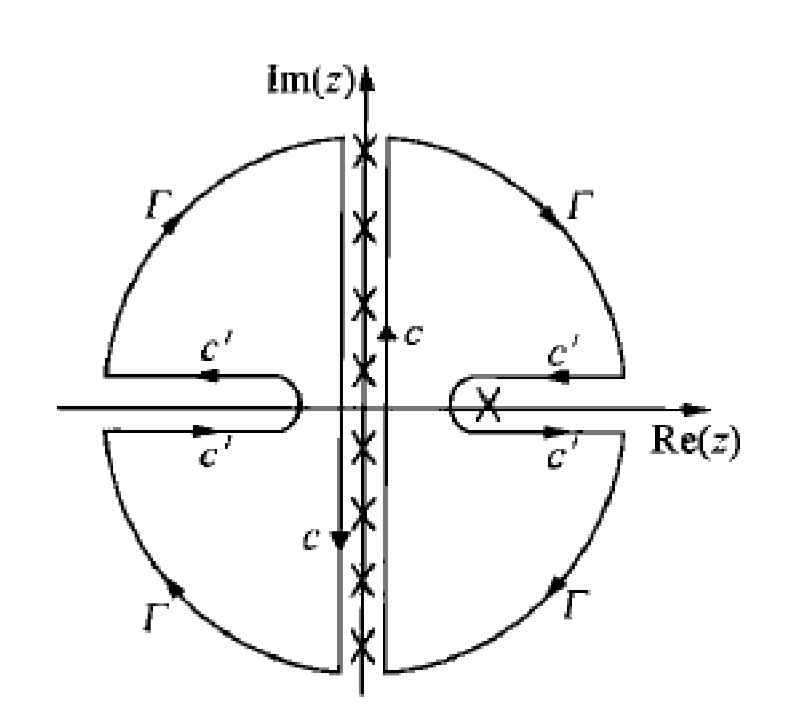


图 2.7.1　积分路径示意

根据前述的作图规则,就可以算出 G^M 的正规自能 Σ_p 并写出 Dyson 方程

$$\frac{1}{G^M(\boldsymbol{k},\omega_m)} = \frac{1}{G_0^M(\boldsymbol{k},\omega_m)} - \Sigma_p(\boldsymbol{k},\omega_m),$$

$$G^M(\boldsymbol{k},\omega_m) = \frac{1}{i\omega_m - \hbar(\varepsilon_k^{(0)}-\mu) - \Sigma_p(\boldsymbol{k},\omega_m)}. \tag{2.7.22}$$

Σ_p 的出现是由于相互作用对系统的能谱(也对系统的其他各方面性质)进行了修正.

松原格林函数 G^M 与(2.6.10)中的谱加权函数 $A(\boldsymbol{k},\omega)$的关系是

$$G^M(\boldsymbol{k},\omega_m) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\frac{A(\boldsymbol{k},\omega)}{i\omega_m - \omega}, \tag{2.7.23}$$

$$A(\boldsymbol{k},\omega) = -i[G^M(\boldsymbol{k},\omega_m)|_{i\omega_m=\omega-i\eta} - G^M(\boldsymbol{k},\omega_m)|_{i\omega_m=\omega+i\eta}]. \tag{2.7.24}$$

可以利用这个解析开拓原则,由 G_0^M 算出 G^M,再通过谱加权函数 $A(\boldsymbol{k},\omega_m)$得到 $T\neq 0$ 时的格林函数 $G(\boldsymbol{k},\omega)$,

$$G(\boldsymbol{k},\omega) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega'}{2\pi}A(\boldsymbol{k},\omega')\left[\frac{1-f(\omega')}{\omega-\omega'+i\eta} + \frac{f(\omega')}{\omega-\omega'-i\eta}\right]. \tag{2.7.25}$$

利用同样方法也可以计算其他相关函数在有限温度的期待值，即首先利用费曼图方法计算在松原表象下的相关函数，然后再利用解析开拓原则得到真正的相关函数.

§2.8 无规相位近似(RPA)描述的电子气

一、电子气屏蔽的无规相位近似(RPA)

一个电荷 $\tilde{e}$ 在真空中产生的场是

$$V_{ex}(\boldsymbol{r}) = \frac{\tilde{e}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}|} = \sum_{k} \frac{4\pi\tilde{e}}{k^2} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R})}, \tag{2.8.1}$$

这里 $\boldsymbol{R}$ 是运动电荷的坐标.

如果不是真空而是存在有电子气体，电子气对外电荷 $\tilde{e}$ 产生屏蔽作用，出现感生的电荷密度波 $\rho_i(\boldsymbol{k},\omega)$，产生的感生电势为

$$V_i(\boldsymbol{k},\omega) = -\frac{4\pi e}{k^2}\rho_i(\boldsymbol{k},\omega). \tag{2.8.2}$$

所以外电荷在电子气中所产生的被屏蔽的势就是

$$V_s(\boldsymbol{k},\omega) = V_{ex}(\boldsymbol{k},\omega) + V_i(\boldsymbol{k},\omega). \tag{2.8.3}$$

与§1.2 的讨论相似，可以定义一个电子气的动态介电函数

$$\varepsilon(\boldsymbol{k},\omega) \equiv \frac{V_{ex}(\boldsymbol{k},\omega)}{V_s(\boldsymbol{k},\omega)}. \tag{2.8.4}$$

按照§2.5 的讨论，可以把总的电势 V_s 和介电函数明确地写出

$$\begin{aligned} V_s &= V_{ex} + V_{ex}\Pi_p V + \cdots = V_{ex}[1 - V\Pi_p]^{-1}, \\ \varepsilon &= 1 - V\Pi_p, \end{aligned} \tag{2.8.5}$$

其中 V 是电子之间的库仑相互作用，Π_p 是各级本质极化之和，

$$\Pi_p \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \Pi^{(n)}. \tag{2.8.6}$$

如果取最低级的近似

$$\Pi_p \approx \Pi^{(1)} \tag{2.8.7}$$

来具体计算，相当于各个元极化跃迁之间没有相位关联，因此称为“无规相位近似”(random phase approximation).

二、动态介电函数[6]

利用§2.5 介绍的费曼图计算方法可以得到在 RPA 近似下多电子系统的动态介电函数 ε^{RPA}，

$$\varepsilon^{RPA}(\boldsymbol{q},\omega) = 1 - V(\boldsymbol{q})\Pi^{(1)}(\boldsymbol{q},\omega)$$

$$= 1 - 2V(\boldsymbol{q})\int \frac{\mathrm{d}^3 p}{(2\pi)^3} f(\varepsilon_p^{(0)})[1 - f(\varepsilon_{p+q}^{(0)})] \frac{2E_{pq}}{(\hbar\omega)^2 - E_{pq}^2 + \mathrm{i}\delta}, \tag{2.8.8}$$

其中

$$E_{pq} \equiv \varepsilon_{p+q}^{(0)} - \varepsilon_p^{(0)} = \hbar^2(2\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{q} + q^2)/2m, \tag{2.8.9}$$

(2.8.8)式也称为 Lindhardt 函数. 利用恒等式

$$\lim_{\eta\to 0}(x + \mathrm{i}\eta)^{-1} = \mathrm{P}\left(\frac{1}{x}\right) - \mathrm{i}\pi\delta(x), \tag{2.8.10}$$

可以进一步得到 $\varepsilon^{\mathrm{RPA}}$的实部和虚部.

在长波极限 $q\to 0$ 和有限频率 ω 下,可以略去介电函数 $\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)$的虚部得到

$$\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega) = 1 - \frac{4\pi\rho_0 e^2}{m\omega^2}. \tag{2.8.11}$$

可以看出 $\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)=0$ 有解 $\omega=\omega_{\mathrm{pl}}$,其中

$$\omega_{\mathrm{pl}} \equiv \sqrt{\frac{4\pi\rho_0 e^2}{m}}. \tag{2.8.12}$$

这表明多电子系统的密度涨落有一个本征的振荡模式,它称为等离体子,ω_{pl}为等离体子的频率. §1.1 曾提到在电中性的费米液体中也存在相应的集体激发模式,被称为第零声. 带电和不带电的多费米子系统的一个主要区别就是密度涨落引起的集体激发是否具有能隙. 顺便指出在静态长波极限下,有 $\omega=0$ 及 $q\to 0$,可以得到 §1.2 给出的静态介电函数(1.2.12)式,说明电子气体中存在着屏蔽效应.

三、费米液体理论中相互作用函数的 RPA 近似推导

费米液体理论中的相互作用函数可以从(1.1.8)和(1.1.9)两式中得到

$$f_{\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}) = \frac{\delta\varepsilon_\sigma(\boldsymbol{k})}{\delta n_{\sigma'}(\boldsymbol{q})}, \tag{2.8.13}$$

而从前面讲到的 Dyson 方程可知

$$\varepsilon_\sigma(\boldsymbol{k}) = \varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k}) + \Sigma_\sigma[\boldsymbol{k},\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k})]. \tag{2.8.14}$$

在 RAP 近似下来考虑自能 $\Sigma_\sigma[\boldsymbol{k},\varepsilon]$,有

$$\Sigma_\sigma^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{k},\varepsilon) = \sum_{\boldsymbol{p}}\int \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \frac{V(\boldsymbol{p})}{\varepsilon^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{p},\omega)} \mathrm{i}G_\sigma^{(0)}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p},\varepsilon-\omega), \tag{2.8.15}$$

其中

$$G_\sigma^{(0)}(\boldsymbol{k},\omega) = \frac{n_\sigma(\boldsymbol{k})}{\omega - \varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k}) - \mathrm{i}\delta} + \frac{1 - n_\sigma(\boldsymbol{k})}{\omega - \varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k}) + \mathrm{i}\delta}. \tag{2.8.16}$$

代入(2.8.13)式得

$$f_{\sigma\sigma'}^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}) = -\frac{V(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})}{\varepsilon^{\mathrm{RPA}}[\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k}) - \varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{q})]}\delta_{\sigma\sigma'}$$

$$-\sum_{p}\int\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\frac{\mathrm{i}G_{\sigma}^{(0)}(\boldsymbol{p},\omega)V(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p})}{\varepsilon^{\mathrm{RPA}^2}[\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p},\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k})-\omega]}\frac{\delta\varepsilon^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p},\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k})-\omega)}{\delta n_{\sigma'}(\boldsymbol{q})}.\tag{2.8.17}$$

对含 $G_{\sigma}^{(0)}$ 的积分求变分微商有一个普遍的公式，如果 $F_{\sigma'}(\boldsymbol{k},\omega)$ 是任何与占据数 $n_{\sigma}(\boldsymbol{p})$ 无关的函数，则有

$$\begin{aligned}&\frac{\delta}{\delta n_{\sigma}(\boldsymbol{p})}\sum_{\boldsymbol{k},\sigma'}\int\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathrm{i}G_{\sigma'}^{(0)}(\boldsymbol{k},\omega)F_{\sigma'}(\boldsymbol{k},\omega)\\&=\sum_{\boldsymbol{k},\sigma'}\int\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathrm{i}\left[\frac{1}{\omega-\varepsilon^{0}(\boldsymbol{k})-\mathrm{i}\delta}-\frac{1}{\omega-\varepsilon^{0}(\boldsymbol{k})+\mathrm{i}\delta}\right]\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{p}}\delta_{\sigma\sigma'}F_{\sigma'}(\boldsymbol{k},\omega)\\&=\sum_{\boldsymbol{k},\sigma'}\int\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\mathrm{i}(2\pi\mathrm{i})\delta[\omega-\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k})]\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{p}}\delta_{\sigma\sigma'}F_{\sigma'}(\boldsymbol{k},\omega)\\&=-F_{\sigma}[\boldsymbol{p},\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})].\end{aligned}$$

利用这个关系式，最后我们可以把(2.8.17)式写成

$$f_{\sigma\sigma'}^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})=f_{\mathrm{d}}^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})+f_{\mathrm{x}}^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})\delta_{\sigma\sigma'},\tag{2.8.18}$$

其中

$$f_{\mathrm{x}}^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})=-\frac{V(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})}{\varepsilon^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p},0)},\tag{2.8.19}$$

而

$$\begin{aligned}f_{\mathrm{d}}^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})=&\int\frac{\mathrm{d}^3p}{(2\pi)^3}\int\frac{\mathrm{d}\omega}{(2\pi)^3}\frac{V^2(\boldsymbol{p})}{[\varepsilon^{\mathrm{RPA}}(\boldsymbol{p},\omega)]^2}\mathrm{i}G_{\sigma}^{(0)}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p},\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k})-\omega)\\&\times[G_{\sigma}^{(0)}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{p},\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{q})+\omega)+G_{\sigma}^{(0)}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{p},\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{q})-\omega)].\end{aligned}\tag{2.8.20}$$

参考文献

[1] Gellman M, Low F. Phys. Rev. ,1951, 84: 350.
[2] Dyson F J. Phys. Rev. , 1949, 75: 486, 1736.
[3] Wick G C. Phys. Rev. , 1950, 80: 268.
[4] Feynman R P. Phys. Rev. , 1949, 76: 749, 769.
[5] Matsubara T. Prog. Theor. Phys. (Kyoto), 1955, 14: 351.
[6] Lindard J K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. , 1954, 28 (8).

第二章习题

(1) 证明：三维自由空间的 $H_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ 所对应的不含时单粒子格林函数为

$$G^{\pm}(E,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=-\frac{m}{\hbar^2}\frac{1}{\pi}\frac{\exp(\pm \mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|},$$

其中

$$k=\begin{cases}\sqrt{2m|E|}/\hbar, & E>0;\\ \mathrm{i}\sqrt{2m|E|}/\hbar, & E<0.\end{cases}$$

(2) 用格林函数写出泊松方程 $\nabla^2 V(\boldsymbol{r})=-4\pi\rho(\boldsymbol{r})$ 的解 $V(\boldsymbol{r})$，具体计算一个点电荷在真空中产生的电场势.

(3) 对于电子气体系统，指出维克定理所用的产生与消灭算符与电子场算符之间的关系，并且写出库仑作用对应的正规乘积形式.

(4) 绘出自由空间多电子系统的单电子格林函数 $G(x,x')$ 的一阶项费曼图形，并写出相应的表达式. 如果把它们的自能部分用于 Dyson 方程中的无穷级数部分求和，则将可包括哪些二阶图形？是否包括二阶自能的本质图形？给出后者对应的代数表达式.

(5) 假定一个由自旋为 1/2 的费米子组成的系统里粒子间相互作用势为 $V(r)=V_0\mathrm{e}^{-\alpha r}/r$，试计算其哈特里-福克近似下的自能.

(6) 给出多体系统单粒子格林函数和粒子密度、粒子动量分布、态密度的关系.

(7) 证明在动量空间的粒子占据数和谱函数有如下关系，

$$n_{\boldsymbol{k},\sigma}=\int_{-\infty}^{\mu}A_{\sigma\sigma}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k},E)\mathrm{d}E.$$

(8) 由有限温度下谱函数的定义(2.6.12)式证明其与格林函数的关系(2.6.10)式.

(9) 证明电子松原函数满足的时间平移不变性和反周期边界条件.

(10) 证明：无相互作用电子的松原格林函数为 $G_0^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{k},\omega_m)=\dfrac{\hbar}{\mathrm{i}\hbar\omega_m-\varepsilon(\boldsymbol{k})+\mu}$.

(11) 简述什么是随机相位近似？利用随机相位推导等离体子的色散关系.

(12) 利用 RPA 近似(2.8.8)式，证明(1.2.12)式中介电函数与波矢的关系.

第二部分　固体电子论

固体中的电子系统并不同于在自由空间中的多电子气体，除了电子之间有相互作用外，离子实也作用于电子.用数学的语言描述，电子系统的哈密顿量可写为

$$H = H_0 + H_{\text{int}} = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + V_{\text{I}}(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}}.$$

和第一章中的哈密顿量(1.4.1)式相比，主要差别在于现在把凝胶模型中均匀正电荷背景所产生的均匀势场 V_+ 换成了离子实所产生的势场 $V_{\text{I}}(\boldsymbol{r})$. 这样，系统原来具有的完全空间平移对称性不复存在，代替它的是离子实势场的对称性. 如果固体是理想晶体，则离子实的分布与离子实所产生的势场 $V_{\text{I}}(\boldsymbol{r})$ 都具有同样的周期性. 第三章将讨论在周期性的势场 $V_{\text{I}}(\boldsymbol{r})$ 中电子运动的一般规律，第四章则讨论处理固体特殊电子结构的方法与模型.

在讨论这些问题时将大量使用单电子理论的描述方法. 这种处理方法初看起来似乎不切合实际，因为电子间的相互作用(关联)一般是很强的. 但是如果电子系统是费米液体，则由第一章的介绍我们知道，可以把电子间的相互作用作为微扰来处理. 再知道了无相互作用的单电子在周期性势场 $V_{\text{I}}(\boldsymbol{r})$ 中运动的解后，就可以用它求出零级格林函数 $G^{(0)}(\boldsymbol{k},\omega)$，以此作为出发点用微扰论来处理电子间的相互作用，进一步求出有相互作用时的格林函数 $G(\boldsymbol{k},\omega)$. 后一步的处理方法在第二章中已经讲过，在讨论 $G^{(0)}$ 和 G 的关系时并没有对 H_0 的具体特殊形式作限制. 因此，可以看到分析固体特殊性的问题又集中到了寻找 H_0 的单电子解. 这一步不仅在完整地解多体问题时不可缺少，而且对于许多低能激发情况(例如输运过程)，单电子解 $G^{(0)}$ 本身常常已经是对准粒子相当好的近似描述了. 因为在费米面附近准粒子的能谱与 $G^{(0)}$ 的能谱相差往往并不悬殊.

第三章 周期场中的电子系统

§3.1 周期平移对称性与布洛赫定理

在晶体中电子所感受的势场不具备在自由空间或“凝胶模型”里那样完全的空间平移对称性和完全的转动、反射对称性，它的对称性只是晶格所特有的若干种. 现在来考察在晶体中运动的单电子，它的波函数应满足方程

$$H_0\psi(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{p^2}{2m} + V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}). \tag{3.1.1}$$

在这里 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 标记整个晶体势场，包括核的势场以及所有其他电子的平均库仑场和近似的交换势场，因此它的对称性质也就是晶格的对称性质.

在坐标空间中晶格可以用它的三个基矢 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 来具体表示. 利用这三个基矢可以定义晶格的平移对称操作 $\hat{T}(n_1,n_2,n_3)$，它作用于任何空间坐标的函数 $f(\boldsymbol{r})$ 的结果是

$$\hat{T}(n_1,n_2,n_3)f(\boldsymbol{r}) \equiv f(\boldsymbol{r}+n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3), \tag{3.1.2}$$

其中 n_1,n_2,n_3 是整数，以后用 $n=(n_1,n_2,n_3)$ 来标记. 显然晶体势场 $V_L(\boldsymbol{r})$ 应满足条件

$$\hat{T}(n)V_L(\boldsymbol{r}) = V_L(\boldsymbol{r}). \tag{3.1.3}$$

根据定义，平移对称操作算符有以下性质

$$\hat{T}(n)\hat{T}(n') = \hat{T}(n+n'), \tag{3.1.4}$$

$$\hat{T}(n)\hat{T}(n') = \hat{T}(n')\hat{T}(n). \tag{3.1.5}$$

不同的 $\hat{T}(n)$ 是可对易的，因而晶体的所有平移对称操作构成一个阿贝尔(Abel)群.

对易的算符可以有共同的本征函数，因此可选用 H_0 与所有 $\hat{T}(n)$ 的共同本征函数作为(3.1.1)式的解. 假设这样一个本征函数 ψ_j 对应于 $\hat{T}(n)$ 的本征值为 $\lambda_j(n)$，

$$\hat{T}(n)\psi_j = \lambda_j(n)\psi_j, \tag{3.1.6}$$

则从(3.1.4)式可得出

$$\lambda_j(n)\lambda_j(n') = \lambda_j(n+n'). \tag{3.1.7}$$

如果定义格点矢量

$$\boldsymbol{R}_n \equiv n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3, \tag{3.1.8}$$

由(3.1.7)式可见 $\lambda_j(n)$ 应是模为 1 的复数，否则在无穷远处它就会发散或消失，记

$$\lambda_j(n) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}, \tag{3.1.9}$$

其中 $\boldsymbol{k}=(k_1,k_2,k_3)$ 可以是任一矢量. 因此，总可以把单电子哈密顿量的本征波函数选作晶格平移对称操作的本征函数，以矢量 $\boldsymbol{k}$ 标记，

$$\hat{T}(n)\psi_k = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_k, \tag{3.1.10}$$

这就是布洛赫定理[1].

显然，满足(3.1.10)式的波函数 ψ_k 的一般形式是

$$\psi_k = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_k(\boldsymbol{r}), \tag{3.1.11}$$

其中函数 $u_k(\boldsymbol{r})$ 具有与晶格相同的周期性，被称为"晶胞周期函数"，

$$u_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n) = u_k(\boldsymbol{r}). \tag{3.1.12}$$

具有(3.1.11)式形式的波函数被称为布洛赫波.

对应于晶格的三个基矢 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 可以定义倒格子空间的三个基矢，

$$\boldsymbol{b}_1 \equiv \frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3), \quad \boldsymbol{b}_2 \equiv \frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1), \quad \boldsymbol{b}_3 \equiv \frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2), \tag{3.1.13}$$

其中 $\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)$ 是一个晶胞的体积. 一般的倒格矢可以写为

$$\boldsymbol{K}_m \equiv m_1\boldsymbol{b}_1 + m_2\boldsymbol{b}_2 + m_3\boldsymbol{b}_3, \tag{3.1.14}$$

其中 m_1,m_2,m_3 为整数. 由倒格矢的定义显然有如下关系

$$e^{i\boldsymbol{K}_m\cdot\boldsymbol{R}_n} = 1. \tag{3.1.15}$$

所以，如果有两个不同的布洛赫波 ψ_{k_1} 和 ψ_{k_2}，而且 $\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2=\boldsymbol{K}_m$，即两波矢正好相差一倒格矢，则由(3.1.15)式可知，它们对应于平移对称操作的本征值 $\lambda_k(n)$ 将完全相同，可以用一个共同的波矢 $\boldsymbol{k}$ 来描述它们. 所以通常把 $\boldsymbol{k}$ 的定义区限制在倒格子原点附近的第一个布里渊区之内.

对于给定的波矢 $\boldsymbol{k}$，把(3.1.11)代入(3.1.1)式可以得出 u_k 的本征方程

$$\left[\frac{p^2}{2m}+\frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m}\cdot\boldsymbol{p}+V_L(\boldsymbol{r})\right]u_k(\boldsymbol{r}) = \left[E(\boldsymbol{k})-\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right]u_k(\boldsymbol{r}). \tag{3.1.16}$$

对于不同的波矢 $\boldsymbol{k}$，在方程(3.1.16)式左侧作用在 u_k 上的算符也是不同的.

如果只把波矢 $\boldsymbol{k}$ 限制在第一布里渊区内，则对应于一个 $\boldsymbol{k}$，就可以有一系列的本征值 $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ 和本征函数 $\psi_{\alpha,k}$ 并满足方程

$$H_0\psi_{\alpha,k} = E_\alpha(\boldsymbol{k})\psi_{\alpha,k}. \tag{3.1.17}$$

这里的 $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ 称为"能带函数"，对应于同一 α 值的诸能级称为一个"能带". 一般把 $\psi_{\alpha,k}$ 称为布洛赫函数. 当对波矢进行了约化并引进能带标记 α 后，就可以开放整个 $\boldsymbol{k}$ 空间并约定 $\psi_{\alpha,k}$ 和 $E_\alpha(\boldsymbol{k})$ 具有周期性：

$$\begin{aligned}\psi_{\alpha,k}(\boldsymbol{r}) &= \psi_{\alpha,k+K_m}(\boldsymbol{r}),\\ E_\alpha(\boldsymbol{k}) &= E_\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m).\end{aligned} \tag{3.1.18}$$

§ 3.2　布洛赫函数的正交性与完备性

一、正交完备性

布洛赫函数 $\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$构成一个正交、完备的函数集，这可以由量子力学的基本原理来证明. 首先，$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$是厄米算符 H_0 的本征函数，

$$H_0\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{p^2}{2m} + V_{\rm L}(\boldsymbol{r})\right]\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = E_n(\boldsymbol{k})\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{3.2.1}$$

而任何一个厄米算符不同本征值的本征函数彼此正交.

其次，(3.2.1)式中的哈密顿算符 H_0 是囿于下的，即其最小本征值有一个下限. 很显然动能项 $p^2/2m$ 满足这一性质. 对于势能项 $V_{\rm L}(\boldsymbol{r})$，它是晶体中各原子核及其他电子所造成的势场. 在它为绝对值很大的负值时，也就是靠近一个带正电的原子核时，$V_{\rm L}(\boldsymbol{r})$近似于一个单原子的库仑势场. 而我们知道库仑势场的本征函数是囿于下的，所以势能项 $V_{\rm L}(\boldsymbol{r})$是囿于下的. 量子力学有一个普遍定理：设体系的哈密顿量 H_0 的本征值是囿于下的(即体系具有稳定性)，则 H_0 的本征函数构成体系状态的一个完备函数集.

根据布洛赫函数的周期性(3.1.10)—(3.1.12)式，可以把它用傅氏级数展开

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}}\sum_s b_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{3.2.2}$$

其中 $\boldsymbol{K}_s$ 是倒格矢，系数 b_n 是单一变量$(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)$的函数. 由于布洛赫函数互相正交，所以有

$$\sum_s b_n^*(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)b_l(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s) = \delta_{nl}, \tag{3.2.3}$$

即 $b_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)$是一组互相正交的本征矢量的诸分量. 可以把系数 b_n 看成是布洛赫函数在波矢空间的表示，因此有完备关系

$$\sum_n b_n^*(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_t)b_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s) = \delta_{ts}. \tag{3.2.4}$$

对应于在第一个布里渊区里的不同波矢 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{q}$ 的布洛赫函数$\psi_{n,\boldsymbol{k}}$和$\psi_{l,\boldsymbol{q}}$有

$$\begin{aligned}\int\psi_{n,\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})\psi_{l,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r &= (2\pi)^{-3}\sum_{s,t}b_n^*(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)b_l(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_t)\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_t-\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_s)\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}^3r \\ &= \sum_{s,t}b_n^*(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)b_l(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_t)\delta(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_t-\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_s). \end{aligned}\tag{3.2.5}$$

由于 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{q}$ 不可能差一个倒格矢(如果 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{q}$ 都在布里渊区边界上，则有 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_i$，按定义只可能是 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}$)，所以可写

$$\int\psi_{n,\boldsymbol{k}}^*(\boldsymbol{r})\psi_{l,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r = \delta_{nl}\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}). \tag{3.2.6}$$

对于定义在有限空间内的布洛赫函数，还必须采用分立归一化，在(3.2.2)式中用系数 $1/\sqrt{N\Omega}$代替 $1/\sqrt{(2\pi)^3}$，其中 N 是空间中的原胞数，Ω 是每个原胞的体积. 于是在这种情况下，与(3.2.6)式对应的正交性关系为

$$\int \psi_{n,k}^*(\boldsymbol{r})\psi_{l,q}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r = \delta_{nl}\delta_{q,k}. \tag{3.2.7}$$

无论在哪种情况，晶胞周期函数 $u_{n,k}(\boldsymbol{r})$都有正交关系(请读者自证)

$$\int_\Omega u_{n,k}^*(\boldsymbol{r})u_{l,k}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r = \Omega\delta_{nl}, \tag{3.2.8}$$

其中积分下标 Ω 表示在一个晶胞内积分. 以上是关于布洛赫函数正交性的各种公式.

关于布洛赫函数的完备性，有

$$\sum_n \int_{\Omega_B} \psi_{n,k}^*(\boldsymbol{r})\psi_{n,k}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 k = \sum_{n,s,t}\int_{\Omega_B} b_n^*(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)b_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}[(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_t)\cdot\boldsymbol{r}'-(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)\cdot\boldsymbol{r}]}\frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3}, \tag{3.2.9}$$

用(3.2.4)式简化后得到

$$\sum_n \int_{\Omega_B} \psi_{n,k}^*(\boldsymbol{r})\psi_{n,k}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 k = \sum_s \int_{\Omega_B} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_s)\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3} = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'), \tag{3.2.10}$$

其中积分下标 Ω_B 表示在第一布里渊区内积分.

二、布洛赫表象的格林函数

所有布洛赫函数构成一个正交完备集，可以用来展开场算符

$$\hat{\psi}(\boldsymbol{r}) = \sum_{n,k}\psi_{n,k}(\boldsymbol{r})c_{n,k}, \tag{3.2.11}$$

其中场算符 $c_{n,k}$表示湮没在$(n,\boldsymbol{k})$态上的一个电子. 这种表象称为布洛赫表象或“晶体动量表象”(CMR)，电子系统的格林函数可以在此基础上表示. 例如，$T=0$ 的格林函数可写为

$$G_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E) = \int \psi_{n,k}^*(\boldsymbol{r})G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',E)\psi_{n',k}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r\mathrm{d}^3 r', \tag{3.2.12}$$

用产生和湮没算符表示为

$$G_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E) = -\mathrm{i}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}\langle\phi_0^{\mathrm{H}} \mid T[c_{n,k}(t)c_{n,k'}^+(0)] \mid \phi_0^{\mathrm{H}}\rangle\mathrm{d}t, \tag{3.2.13}$$

其中场算符 $c_{n,k}(t)$是定义在海森伯表象下的算符

$$c_{n,k}(t) \equiv \mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}c_{n,k}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}. \tag{3.2.14}$$

与此相对应，也可以写出在布洛赫表象下的谱权重函数

$$A_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E) = \int \psi_{n,k}^*(\boldsymbol{r})A(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',E)\psi_{n',k'}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r\mathrm{d}^3 r', \tag{3.2.15}$$

并有与第二章中相似的关系式

$$G_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E)=\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}E'\frac{A_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E')}{E-E'+\mathrm{i}\delta[\theta(E'-\mu)-\theta(\mu-E')]},\tag{3.2.16}$$

$$\mathrm{Im}G_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E)=\pi\hbar A_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E)[\theta(\mu-E)-\theta(E-\mu)],\tag{3.2.17}$$

以及

$$\int_{-\infty}^{\infty}A_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E)\mathrm{d}E=\delta_{nn'}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}.\tag{3.2.18}$$

对于无相互作用的电子系统，由于布洛赫函数的正交性，其格林函数有对角性

$$G_{ll'}^{(0)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',t)=\begin{cases}-\mathrm{i}\delta_{ll'}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}[1-n_l(\boldsymbol{k})]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_l(\boldsymbol{k})t/\hbar}, & t>0,\\ \mathrm{i}\delta_{ll'}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}n_l(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_l(\boldsymbol{k})t/\hbar}, & t<0,\end{cases}\tag{3.2.19}$$

$$G_{ll'}^{(0)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E)=\frac{\hbar\delta_{ll'}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}}{E-E_l(\boldsymbol{k})+\mathrm{i}\delta[\theta(\mu-E_l(\boldsymbol{k}))-\theta(E_l(\boldsymbol{k})-\mu)]},\tag{3.2.20}$$

$$A_{ll'}^{(0)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E)=\delta_{ll'}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta[E_l(\boldsymbol{k})-E].\tag{3.2.21}$$

而对于有相互作用的电子系统，其格林函数 $G_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E)$ 不具有完全的对角性. 但是因为库仑作用是满足平移不变性的，而且整个电子系统具有和晶格相同的周期性，所以格林函数 $G_{nn'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',E)$ 对于波矢 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$ 仍然是对角的，然而对于能带标号 n 和 n' 则没有对角性. 此时原则上 $G_{nn'}$ 可以用与第二章中所述微扰论相似的方法由 $G_{nn'}^{(0)}$ 得出.

§ 3.3 布洛赫函数与空间群

一、能带的解析性质

首先来考虑布洛赫函数和它的能量本征值 $E_n(\boldsymbol{k})$ 随波矢 $\boldsymbol{k}$ 变化的一般规律. 如果已知对应于某一波矢 $\boldsymbol{k}$ 的布洛赫函数 $\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 和能量 $E_n(\boldsymbol{k})$，能否可以利用它们得到在附近 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+\Delta\boldsymbol{k}$ 的布洛赫函数 $\psi_{n,\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})$ 和能量 $E_n(\boldsymbol{k}')$？

先把 $\psi_{n,\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})$ 写成(3.1.11)式的形式，并写出其晶胞周期函数 $u_{n,\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})$ 所对应的本征方程(3.1.16)式，于是有

$$[H_{0,\boldsymbol{k}}+\Delta H]u_{n,\boldsymbol{k}'}=E_n(\boldsymbol{k}')u_{n,\boldsymbol{k}'},\tag{3.3.1}$$

其中

$$H_{0,\boldsymbol{k}}\equiv\frac{p^2}{2m}+\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\frac{\hbar\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}}{m}+V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}),$$

$$\Delta H\equiv\frac{\hbar}{m}\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}+\frac{\hbar^2}{2m}(|\boldsymbol{k}+\Delta\boldsymbol{k}|^2-k^2).\tag{3.3.2}$$

如果 $\Delta H=0$，显然方程(3.3.1)式的解就是各能带中波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的晶胞周期函

数$\{u_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\}$. 利用正交性(3.2.8)式以及完备性，可以用$\{u_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\}$来表示$u_{n,\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})$，得到

$$u_{n,\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}) = \sum_l C_{nl} u_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{3.3.3}$$

再代入(3.3.1)式就得出本征值$\varepsilon=E_n(\boldsymbol{k}')$应该满足的久期方程

$$\| \varepsilon\delta_{l'l} - E_l(\boldsymbol{k})\delta_{l'l} - (\Delta H)_{l'l} \| = 0, \tag{3.3.4}$$

其中

$$(\Delta H)_{l'l} \equiv \frac{1}{\Omega}\int_\Omega u^*_{l',\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\Delta H u_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r. \tag{3.3.5}$$

可以看出，当$\Delta\boldsymbol{k}\to 0$时，$\Delta H\to 0$，$\varepsilon\to E_l(\boldsymbol{k})$.

当$E_l(\boldsymbol{k})$不简并时，对于小的$\Delta\boldsymbol{k}$，取到二级近似，有

$$E_n(\boldsymbol{k}') = E_n(\boldsymbol{k}) + \frac{\hbar}{m}\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{P}_{nn} + \frac{\hbar^2}{2m}(k'^2 - k^2) + \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{l\neq n}\frac{(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{P}_{nl})(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{P}_{ln})}{E_n(\boldsymbol{k}) - E_l(\boldsymbol{k})}, \tag{3.3.6}$$

其中$\boldsymbol{P}_{nl} \equiv \frac{1}{\Omega}\int_\Omega u^*_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}u_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r$，是动量算符对应的矩阵元. 由此可见，能量$E_n(\boldsymbol{k}+\Delta\boldsymbol{k})$在$\Delta\boldsymbol{k}=0$附近是解析的.

现在来考虑能带$E_l(\boldsymbol{k})$在$\boldsymbol{k}$附近有近似简并的情况，例如$E_1(\boldsymbol{k})\cong E_2(\boldsymbol{k})$. 在这种情况下，最须考虑的是近似简并的两个能带的影响，从久期方程(3.3.4)中可以分解出这一部分

$$\left\| \begin{matrix} \varepsilon - E_1 & \boldsymbol{\alpha}\cdot\Delta\boldsymbol{k} \\ \boldsymbol{\alpha}^*\cdot\Delta\boldsymbol{k} & \varepsilon - E_2 \end{matrix} \right\| = 0, \tag{3.3.7}$$

其中

$$E_l \equiv E_l(\boldsymbol{k}) + \frac{\hbar}{m}\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{P}_{ll} + \frac{\hbar^2}{2m}(|\boldsymbol{k}+\Delta\boldsymbol{k}|^2 - k^2) \quad (l = 1,2),$$

$$\boldsymbol{\alpha} \equiv \frac{1}{\Omega}\int_\Omega u^*_{1,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}u_{2,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r.$$

方程(3.3.7)的解是

$$\varepsilon = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + |\boldsymbol{\alpha}\cdot\Delta\boldsymbol{k}|^2}. \tag{3.3.8}$$

所以在这种情况下$E_l(\boldsymbol{k}+\Delta\boldsymbol{k})$在$\Delta\boldsymbol{k}=0$处有分支点，但仍然是解析的. 如果在某个方向上能带$E_l(\boldsymbol{k}+\Delta\boldsymbol{k})$在$\Delta\boldsymbol{k}=0$处有极值，则从(3.3.8)式可以得到能带在这个方向上的导数为零.

能谱$E_l(\boldsymbol{k})$的解析性质使我们可以在波矢$\boldsymbol{k}$定义电子的“有效质量”m^*，

$$\left[\frac{1}{m_l^*(\boldsymbol{k})}\right]_{ij} \equiv \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_l(\boldsymbol{k})}{\partial k_i \partial k_j}. \tag{3.3.9}$$

由(3.3.6)式可以对非简并情况得出

$$\left[\frac{m}{m_l^*(\boldsymbol{k})}\right]_{ij} = \delta_{ij} + \frac{1}{m}\sum_{n\neq l}\frac{(P_{ln})_i(P_{nl})_j + (P_{ln})_j(P_{nl})_i}{E_l(\boldsymbol{k}) - E_n(\boldsymbol{k})}, \tag{3.3.10}$$

有效质量倒数张量一般情况下是非对角的，但是对应于具体的 $E_l(\boldsymbol{k})$，可以适当选择坐标轴的取向使得张量(3.3.10)式对角化.

二、布洛赫波作为空间群表示的基

晶体势场的基本特征是周期性，而周期性又决定了电子波函数具有其他的普遍性质，例如转动、反映与反演等对称性. 在§3.1中已经讨论过平移对称操作，这些对称操作的全体构成一个平移对称群，其中(3.1.4)式给出了它的乘法，而(3.1.5)式说明它是阿贝尔群. 平移对称操作是可对易的算符，有共同的本征函数，选择它作为群表示的基就得到平移对称群的一维不可约表示. 用群论的语言，布洛赫定理就是说，可以选布洛赫函数来作为晶体平移对称群的不可约表示的基，不同的波矢 $\boldsymbol{k}$ 标志不同的不可约表示，而相位因子 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}$ 是以 $\boldsymbol{k}$ 为标志的不可约表示的特征标.

然而晶体势场的空间对称操作不只是周期平移对称操作. 全部空间对称操作的总体构成晶体的空间群，平移对称群是其中的一个子群，相应的点群也是一个子群. 空间群的一般元素可写作 $\{\hat{\alpha}\mid\boldsymbol{\tau}_\alpha+\boldsymbol{R}_n\}$，它作用于任何空间坐标函数 $f(\boldsymbol{r})$ 的结果是

$$\{\hat{\alpha}\mid\boldsymbol{\tau}_\alpha+\boldsymbol{R}_n\}f(\boldsymbol{r}) \equiv f(\hat{\alpha}\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_\alpha+\boldsymbol{R}_n), \tag{3.3.11}$$

其中 $\hat{\alpha}$ 是一个点群操作，$\boldsymbol{\tau}_\alpha$ 是与 $\hat{\alpha}$ 相联系的小平移，$\boldsymbol{R}_n$ 是(3.1.8)中定义的格矢. 空间群的乘法规则是

$$\{\hat{\alpha}_1\mid\boldsymbol{\tau}_1+\boldsymbol{R}_{n_1}\}\{\hat{\alpha}_2\mid\boldsymbol{\tau}_2+\boldsymbol{R}_{n_2}\} = \{\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_2\mid\boldsymbol{\tau}_1+\boldsymbol{R}_{n_1}+\hat{\alpha}_1(\boldsymbol{\tau}_2+\boldsymbol{R}_{n_2})\}. \tag{3.3.12}$$

如果 $\psi_{i,\boldsymbol{k}}$ 是波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的一个布洛赫函数，显然 $\{\hat{\alpha}\mid\boldsymbol{\tau}_\alpha+\boldsymbol{R}_n\}\psi_{i,\boldsymbol{k}}$ 也是一个能量为 $E_i(\boldsymbol{k})$ 的布洛赫函数. 根据(3.3.11)式有

$$\begin{aligned}\{\hat{\alpha}\mid\boldsymbol{\tau}_\alpha+\boldsymbol{R}_n\}\psi_{i,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) &= e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{\tau}_\alpha+\boldsymbol{R}_n)}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\hat{\alpha}\boldsymbol{r}}u_{i,\boldsymbol{k}}(\hat{\alpha}\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_\alpha+\boldsymbol{R}_n)\\ &= e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{\tau}_\alpha+\boldsymbol{R}_n)}e^{i\hat{\alpha}^{-1}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{i,\boldsymbol{k}}(\hat{\alpha}\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_\alpha).\end{aligned} \tag{3.3.13}$$

它也是一个布洛赫函数，但其波矢是 $\hat{\alpha}^{-1}\boldsymbol{k}$，因此有能带关系

$$E_i(\hat{\alpha}^{-1}\boldsymbol{k}) = E_i(\boldsymbol{k}). \tag{3.3.14}$$

也就是说，在波矢空间中的等能面具有晶格的空间点群的对称性.

因此波矢 $\boldsymbol{k}$ 和所有的 $\hat{\alpha}^{-1}\boldsymbol{k}$ 构成波矢空间的一组矢量. 群表示论中把它们叫做波矢 $\boldsymbol{k}$ 的“星”. 在“星”上能量简并的布洛赫函数，在一般情况下(对于非对称点 $\boldsymbol{k}$)构成空间群的一个不可约表示的基. “星”中包括的波矢数是这个不可约表示的维

数. 在布里渊区中的一些高对称点 $\boldsymbol{k}$，空间群中有些操作 $\{\hat{\alpha}|\boldsymbol{\tau}_\alpha+\boldsymbol{R}_0\}$ 满足

$$\hat{\alpha}^{-1}\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n.$$

这些操作的全体也构成一个子群，称作 $\boldsymbol{k}$ 的波矢群，它是空间群的一个子群. 最简单的波矢群就是只含一个恒同元素的群. 波矢群的性质反映波函数的对称性质，并且反映电子态本质的能量简并情况. 波矢群一个不可约表示的基函数代表一组本质简并的态.

三、简单立方空晶格

下面以简单立方空晶格为例来具体说明这些关系. 为了讨论晶体中电子波函数的对称性质，同时又避免周期势场 $V_\mathrm{L}(\boldsymbol{r})$ 的具体细节的麻烦，人们常用所谓"空晶格(empty lattice)"的技巧[2]. 就是考虑电子在一个具有晶体对称性的势场 $V_\mathrm{L}(\boldsymbol{r})$ 中运动但取 $V_\mathrm{L}\to 0$ 的极限，这实际上是相当于把平面波按晶体的对称性质重新组合起来. 显然，如果在这些重新组合好的平面波基础上加上与实际势场 $V_\mathrm{L}(\boldsymbol{r})$ 相对应的 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 调幅，就得到实际的布洛赫函数了.

设简单立方晶格常数为 a，三个晶格基矢分别为 $\boldsymbol{a}_1=(a,0,0)$，$\boldsymbol{a}_2=(0,a,0)$，$\boldsymbol{a}_3=(0,0,a)$；相应的三个倒格子基矢分别为 $\boldsymbol{b}_1=\left(\frac{2\pi}{a},0,0\right)$，$\boldsymbol{b}_2=\left(0,\frac{2\pi}{a},0\right)$，$\boldsymbol{b}_3=\left(0,0,\frac{2\pi}{a}\right)$. 第一布里渊区是一个正六面体，满足 $-\frac{\pi}{a}\leqslant k_i\leqslant\frac{\pi}{a}$，它的各种高对称点的习惯符号标在图 3.3.1 中.

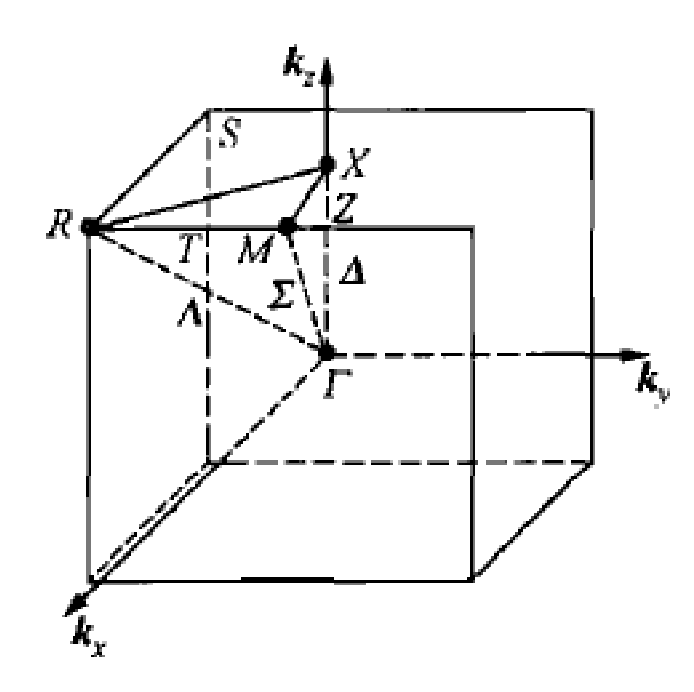


图 3.3.1　立方晶格的布里渊区

简单立方格子的空间群是立方点群 O_h 和平移对称群 T 的乘积. O_h 有 48 个元素，关于它的详细性质，可参看有关固体群论的书籍.

在空晶格近似下把 $\boldsymbol{k}$ 限于第一布里渊区，

$$\boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{a}(\xi,\eta,\zeta),\quad -\frac{1}{2}\leqslant\xi,\eta,\zeta\leqslant\frac{1}{2}. \tag{3.3.15}$$

约化波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波的能量是

$$E_l(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2[(\xi - l_1)^2 + (\eta - l_2)^2 + (\zeta - l_3)^2], \qquad (3.3.16)$$

其中 l_1, l_2, l_3 为整数，$2\pi\boldsymbol{l}/a$ 是把平面波约化到第一布里渊区中的 $\boldsymbol{k}$ 点时的倒格矢（如果不约化，平面波的波矢应为 $\boldsymbol{k} - 2\pi\boldsymbol{l}/a$）.

现在来看布里渊区中一些高对称点：

(1) Γ 点，$\boldsymbol{k} = (0,0,0)$，对应的能量本征值为

$$E_l(0) = \frac{\hbar^2}{2m} l^2 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2. \qquad (3.3.17)$$

显然，立方点群 O_h（Schoenflies 符号或 $m3m$ 国际符号）中所有的元素都符合 Γ 的波矢群元素的条件. 这里共有 10 个类，48 个元素. 它们可分为两大组，即 EX 和 iX（E 为恒同元素，i 为空间反演元素）.

群论里有两个很有用的定理：(i) 不可约表示数等于群的类数；(ii) 所有不可约表示的维数 $d(i)$ 的平方和等于群的阶数（操作数）g，即

$$\sum_i [d(i)]^2 = g. \qquad (3.3.18)$$

立方点群 $g = 48$，类数为 10，方程(3.3.18)式只有唯一的可能解即

$$4 \times 1^2 + 2 \times 2^2 + 4 \times 3^2 = 48,$$

4 个一维表示，2 个二维表示，4 个三维表示，它们列于表 3.3.1 中.

表 3.3.1 立方点群的不可约表示

不可约表示名称											
	BSW	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}	Γ_1'	Γ_2'	Γ_{12}'	Γ_{15}'	Γ_{25}'
	EWK	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1u}	T_{2u}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1g}	T_{2g}
	Bethe	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4'	Γ_5'	Γ_1'	Γ_2'	Γ_3'	Γ_4	Γ_5
维　数		1	1	2	3	3	1	1	2	3	3

对于 $l = 0$ 的情况，$\psi_0(\boldsymbol{k} = 0) = 1$，这就是不可约表示 Γ_1.

对于 $l = 1$ 的情况，一共可以得到六个可能的 $\boldsymbol{l}$，

$$\boldsymbol{l} = (\pm 1, 0, 0), \quad (0, \pm 1, 0), \quad (0, 0, \pm 1).$$

它们对应的波函数是 $\psi_l = e^{i2\pi\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{r}/a}$，是由一些不可约表示的基函数线性组合而成. 下面要找出这些基函数.

组成任意函数 $F(\boldsymbol{r})$ 的群的不可约表示基函数 $\phi_i^j(\boldsymbol{r})$ 可以由群论中的投影公式定出

$$\sum_{\hat{\alpha}} [\hat{\alpha}]^*_{i,jj} \hat{\alpha} F = \frac{g}{d(i)} a_i^j \phi_i^j, \qquad (3.3.19)$$

这里 i 是不可约表示的标号，j 是此基函数 $\phi_i^j(\boldsymbol{r})$ 在 i 不可约表示中的序号，g 是群的阶数. $F(\boldsymbol{r})$ 可以写成 $\phi_i^j(\boldsymbol{r})$ 的线性组合，

$$F(\boldsymbol{r}) = \sum_{i,j} a_i^j \phi_i^j(\boldsymbol{r}). \tag{3.3.20}$$

为了计算 $\phi_i^j(\boldsymbol{r})$需要知道在(3.3.19)式中的各点群操作 $\hat{\alpha}$ 在 i 不可约表示中的矩阵对角元$[\hat{\alpha}]_{i,jj}$，这些可以由点群的乘法表和特征表中得出. 例如，在不可约表示 Γ_1 中，所有点群操作都对应着 1.

读者可以自己验证. 令 $F(\boldsymbol{r}) = \exp(\mathrm{i}2\pi \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{r}/a)$，代入(3.3.19)式中得出的 $\phi_i^j(\boldsymbol{r})$，分属于三个不可约表示，即

$$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4' \quad (\Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15}),$$

其中

$$\left.\begin{aligned}
&\phi_{\Gamma_1} \propto \left(\cos\frac{2\pi}{a}x + \cos\frac{2\pi}{a}y + \cos\frac{2\pi}{a}z\right),\\
&\phi_{\Gamma_{12}} \propto \begin{cases}\cos\dfrac{2\pi}{a}x - \cos\dfrac{2\pi}{a}y,\\ \cos\dfrac{2\pi}{a}z - \dfrac{1}{2}\left(\cos\dfrac{2\pi}{a}x + \cos\dfrac{2\pi}{a}y\right),\end{cases}\\
&\phi_{\Gamma_{15}} \propto \left\{\sin\frac{2\pi}{a}x\,;\sin\frac{2\pi}{a}y\,;\sin\frac{2\pi}{a}z\right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{3.3.21}$$

(2) Δ 线：$\boldsymbol{k} = \left(0, 0, \frac{2\pi}{a}\zeta\right)$，相应的能量本征值为

$$E_l(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 [l_1^2 + l_2^2 + (l_3 - \zeta)^2]. \tag{3.3.22}$$

显然，所以维持 z 轴不变的操作都属于它的波矢群. 因此，这是一个 C_{4v} 群($4mm$). 它有 8 个元素，5 个类，根据勃恩赛德定理满足(3.3.18)的条件只可能是：

$$4\times 1^2 + 1\times 2^2 = 8,$$

即 4 个一维的，1 个二维的不可约表示，如表 3.3.2.

表 3.3.2 C_{4v} 群的不可约表示

不可约表示的名称(BSW)	Δ_1	Δ_2	Δ_1'	Δ_2'	Δ_5
维　数	1	1	1	1	2

对于 $l=0$ 的能量，$E_0(\boldsymbol{k}_\Delta) = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \zeta^2$，$\psi \sim \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}\zeta}$，从投影公式可以证明它只能对应于不可约表示 Δ_1，其基函数的对称类型为 $1, z, 2z^2 - x^2 - y^2$.

对于 $l=1$ 有以下三种情况：

(i) 对于 $\boldsymbol{l} = (\pm 1, 0, 0)$或$(0, \pm 1, 0)$，$E_{la}(\boldsymbol{k}_\Delta) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (1+\zeta^2)$；

(ii) 对于 $\boldsymbol{l}=(0,0,1)$, $E_{lb}(\boldsymbol{k}_\Delta)=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2(1-\zeta)$;

(iii) 对于 $\boldsymbol{l}=(0,0,-1)$, $E_{lc}(\boldsymbol{k}_\Delta)=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2(1+\zeta)^2$. (3.3.23)

对于(ii),(iii),利用投影公式很容易看出它们对应于不可约表示 Δ_1. 对于(i),经过演算可以看出它们对应 $\Delta_1+\Delta_2+\Delta_5$,相应的基函数是

$$\left.\begin{aligned}
&\Delta_1: \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}\zeta z}\left(\cos\frac{2\pi}{a}x+\cos\frac{2\pi}{a}y\right),\\
&\Delta_2: \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}\zeta z}\left(\cos\frac{2\pi}{a}x-\cos\frac{2\pi}{a}y\right),\\
&\Delta_5: \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}\zeta z}\times\begin{cases}\sin\frac{2\pi}{a}x,\\ \sin\frac{2\pi}{a}y.\end{cases}
\end{aligned}\right\} \tag{3.3.24}$$

(3) $\boldsymbol{k}=\left(0,0,\frac{\pi}{a}\right)$,它的波矢群是 $D_{4h}(4/mmm)$,它有 16 个元素,10 个类,10 个不可约表示. 满足(3.3.18)的条件是

$$8\times 1^2+2\times 2^2=16.$$

不可约表示的名称和维数见表 3.3.3.

表 3.3.3 D_{4h} 群的不可约表示

不可约表示名称	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_1'	X_2'	X_3'	X_4'	X_5'
维　数	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2

X 点对应的能量为

$$E(\boldsymbol{k}_X)=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)\left[l_1^2+l_2^2+\left(l_3-\frac{1}{2}\right)^2\right].$$

当 $l=0$ 时,

$$E_0(\boldsymbol{k}_X)=\frac{\hbar^2}{8m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2=E_0(-\boldsymbol{k}_X),$$

与它的等价波矢$(0,0,-\pi/a)$对应的能量本征值一样. 两波矢 $\boldsymbol{k}_X$ 与 $-\boldsymbol{k}_X$ 对应着两个简并的平面波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi z/a}$ 和 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi z/a}$,可以约化为两个不可约表示,即

$$X_1: \cos\frac{\pi z}{a},\quad X_4: \sin\frac{\pi z}{a}. \tag{3.3.25}$$

对于 $l=(\pm1,0,0),(0,\pm1,0),(\pm1,0,1),(0,\pm1,1)$的 8 个波矢,能量都为

$$E_l(\boldsymbol{k}_X)=\frac{5}{4}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2.$$

用投影公式可以算出,它们可以约化为 6 个不可约表示

$$X_1 + X_2 + X_5 + X_3' + X_4' + X_5'. \qquad (3.3.26)$$

总结起来,以上讨论的三种情况下的简单立方晶体的空晶格近似能带可以用图 3.3.2 表示.

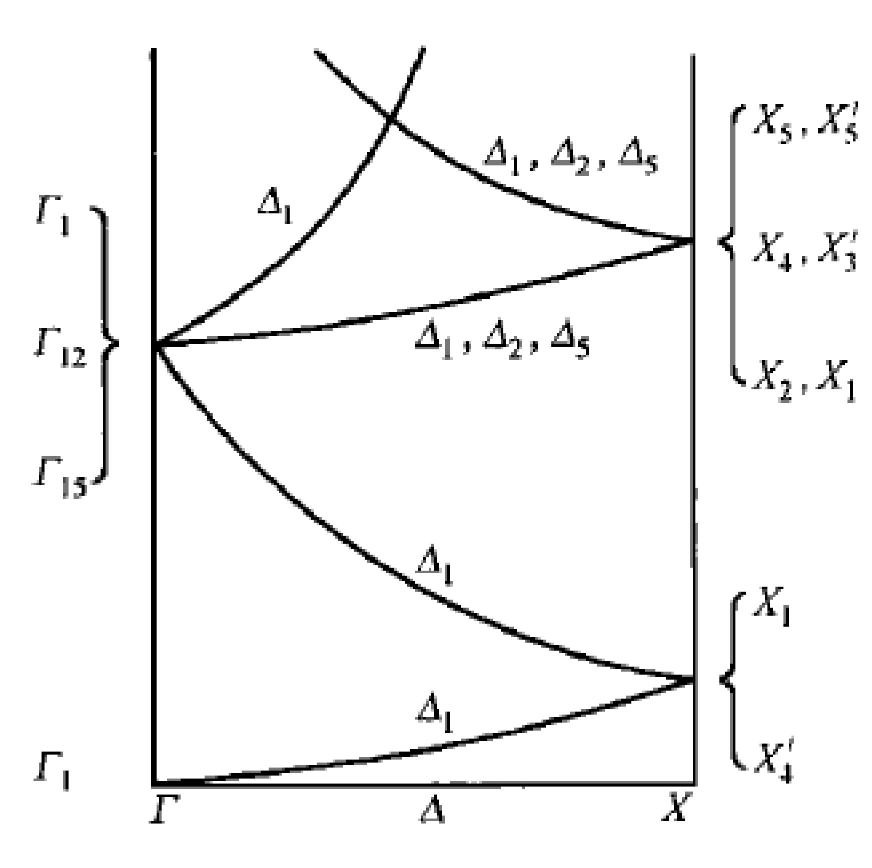


图 3.3.2　简单立方空晶格的能带

从图上所看到的 X_1 与 X_4' 简并,Γ_1,Γ_3,Γ_4' 简并,Δ_1,Δ_2,Δ_5 简并都是空晶格 $V_L(\boldsymbol{r})=0$ 的结果,而不是简单立方晶格所必有的"本质简并".如果 $V_L(\boldsymbol{r})\neq 0$,这些非本质的简并就可消除,而只剩下本质的简并.由此就提出了一个问题:当非本质简并消除时,Γ_1,Γ_3,Γ_4' 各自和 Δ_1,Δ_2,Δ_5 中间的哪一个去连接呢?判断这个问题有一个"相容性原则":如果轴上某基函数与轴端的一个基函数相容(连续过渡),则后者必须包含前者的对称类型.根据这个原则,有 Δ_2,Δ_5 与 Γ_1 不相容,Δ_5 与 Γ_3 也不相容,而相容的是

$$\Gamma_1 \rightarrow \Delta_1, \quad \Gamma_3 \rightarrow \Delta_1 + \Delta_2, \quad \Gamma_4' \rightarrow \Delta_1 + \Delta_5. \qquad (3.3.27)$$

这样就可以利用空晶格方法来定性考虑有晶格势时能带的简并性问题.

§3.4　相对论效应

一、自旋-轨道耦合

以上的讨论都是基于哈密顿量(3.1.1)式,它是一个非相对论的哈密顿量,当电子运动速度不是很高时可以适用.但是如果电子在势场中运动的能量较高(重元素原子势有这种情况),则狄拉克(Dirac)方程更准确,可近似认为是对薛定谔方程进行了修正,即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi,$$

$$H=\frac{p^2}{2m}+V_L(\boldsymbol{r})+\frac{\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\nabla V\times\boldsymbol{p}),\tag{3.4.1}$$

其中波函数 ψ 是旋量，常写作

$$\psi\equiv\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\phi\\ \chi\end{bmatrix}.\tag{3.4.2}$$

和自旋有关的 $\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利矩阵，$\boldsymbol{\sigma}=(\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z)$，

$$\sigma_x=\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix},\quad \sigma_y=\begin{bmatrix}0&-\mathrm{i}\\ \mathrm{i}&0\end{bmatrix},\quad \sigma_z=\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}.\tag{3.4.3}$$

在(3.4.1)式中 H 的第三项是修正项，代表了电子的自旋与轨道运动的耦合项("自旋-轨道耦合"). 对于中心势场 $V(\boldsymbol{r})=V(r)$ 可以写成

$$\frac{\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\nabla V\times\boldsymbol{p})=\xi(r)\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l},\tag{3.4.4}$$

其中

$$\xi(r)\equiv\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r},$$

被称为托马斯(Thomas)项.

如果不考虑相对论效应，没有自旋-轨道耦合项，则哈密顿量(3.4.1)式就还原为(3.1.1)式，电子自旋向上和向下的两个态 $\psi_{i,k}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}$ 和 $\psi_{i,k}\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}$ 是简并的，也就是说对应于每个波矢 $\boldsymbol{k}$ 自旋相反的两个电子态是能量简并的.

考虑了自旋-轨道耦合项，对应于同一波矢 $\boldsymbol{k}$ 但自旋不同的电子态能量就不一定简并了，应该写为旋量形式

$$\psi_{i,k}=\begin{bmatrix}\phi_{i,k}\\ \chi_{i,k}\end{bmatrix}.\tag{3.4.5}$$

二、时空对称性关联，Kramer 定理

如果把每个时刻 t 换成 $-t$，这是一个时间反演的操作 $\hat{J}$，它作为算符具有反线性的性质，

$$\hat{J}(a\phi+b\psi)=a^*\hat{J}\phi+b^*\hat{J}\psi,\tag{3.4.6}$$

其中 ϕ 和 ψ 是任意的函数，系数 a^* 是 a 的复共轭.

时间反演算符 $\hat{J}$ 还具有反幺正性，即

$$(\hat{J}\phi,\hat{J}\psi)=(\phi,\psi)^*,\tag{3.4.7}$$

其中 (ϕ,ψ) 表示 ϕ 和 ψ 的标积.

根据波函数在坐标空间和自旋空间的性质，作用在自旋 1/2 系统的时间反演算符 $\hat{J}$ 可以写成以下具体形式

$$\hat{J} = \sigma_y \hat{K}, \tag{3.4.8}$$

其中 $\hat{K}$ 是一个复共轭作用算符

$$\hat{K}\psi = \psi^*, \quad \hat{K}p\hat{K}^{-1} = -\boldsymbol{p}. \tag{3.4.9}$$

所以，把 $\hat{J}$ 作用于波函数 $\psi_{i,k}$ 可以得到

$$\hat{J}\psi_{i,k} = \hat{J}\begin{bmatrix}\phi_{i,k} \\ \chi_{i,k}\end{bmatrix} = \mathrm{i}\begin{bmatrix}-\chi^*_{i,k} \\ \phi^*_{i,k}\end{bmatrix}. \tag{3.4.10}$$

两个分量 $\chi^*_{i,k}$ 和 $\phi^*_{i,k}$ 都是空间平移算符的本征态，对应着波矢 $-\boldsymbol{k}$.

只要没有外磁场，时间反演算符 $\hat{J}$ 和哈密顿量 H 就是可对易的，

$$\hat{J}H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},\boldsymbol{s})\hat{J}^{-1} = \hat{H}(\boldsymbol{r},-\boldsymbol{p},-\boldsymbol{s}) = \hat{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},\boldsymbol{s}), \tag{3.4.11}$$

这是由于哈密顿量(3.4.1)式的中自旋-轨道耦合项 $\boldsymbol{\sigma}\cdot(\nabla V\times\boldsymbol{p})$ 的性质决定的. 可以利用这个对易关系寻找具有时间反演对称性的定态解，要求能带函数在 $\hat{J}$ 的作用下不变.

对于哈密顿量一般的本征函数 $\psi_{i,k}$，由(3.4.10)和(3.4.11)两式可得

$$H\hat{J}\psi_{i,k} = \hat{J}H\psi_{i,k} = E_i(\boldsymbol{k})\hat{J}\psi_{i,k},$$

说明 $\psi_{i,k}$ 和 $\hat{J}\psi_{i,k}$ 同为 H 的本征函数且具有相同的本征值，而它们对应的波矢却相反. 如果在能带标记中进一步利用自旋标记来区分两个能量接近的旋量态，则有

$$E_{i\uparrow}(\boldsymbol{k}) = E_{i\downarrow}(-\boldsymbol{k}). \tag{3.4.12}$$

对于单粒子的局域态，往往可以用角动量分量 m_j 一类的量来标记，时间反演对称要求

$$E(m_j) = E(-m_j). \tag{3.4.13}$$

也就是说，能级至少有双重简并，这种简并称为 Kramer 简并. (3.4.12) 和 (3.4.13)两式统称为 Kramer 定理.

然而，(3.4.12)式并不一定意味着同一能带有双重简并. 只有当势场 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 具有反演中心对称关系时，能带函数才具有一般性质

$$E_{i\uparrow}(\boldsymbol{k}) = E_{i\uparrow}(-\boldsymbol{k}); \tag{3.4.14}$$

或者可以不考虑自旋-轨道耦合项时，才能得到能带双重简并关系

$$E_{i\uparrow}(\boldsymbol{k}) = E_{i\downarrow}(\boldsymbol{k}).$$

如果某一能带具有双重简并性，那么由(3.4.14)式能带在 $\boldsymbol{k}=0$ 处有可能出现极值.

考虑到自旋-轨道耦合对于电子态对称性的影响，应该把波函数 $\psi_{i,k}$ 用旋量来表示. 下面介绍以旋量 $\begin{bmatrix}u_+ \\ u_-\end{bmatrix}$ 为基的空间对称群的表示.

三、双群表示

平移对称操作在旋量和标量上的作用没有什么不同，但是点群操作就不同了，

因为点群操作一般会改变坐标轴的方位角.

考虑某一个旋转操作 $\boldsymbol{R}$ 使空间坐标轴作一个欧拉(Euler)角为(α,β,γ)的旋转,即先以 z 轴为轴转 α 角得 x',y',z,再以 y'轴为轴转 β 角得 x'',y',z'',最后以 z'' 轴为轴转 γ 角得到 x'',y'',z''作为变换后的坐标轴. 这个操作 $\boldsymbol{R}$ 对旋量$\begin{bmatrix}u_+\\u_-\end{bmatrix}$的作用结果是

$$\begin{bmatrix}u'_+\\u'_-\end{bmatrix}=\boldsymbol{D}^{(\frac{1}{2})}(\boldsymbol{R})\begin{bmatrix}u_+\\u_-\end{bmatrix}. \tag{3.4.15}$$

这里 $\boldsymbol{D}^{(\frac{1}{2})}(\boldsymbol{R})$是一个与 $\boldsymbol{R}$ 相对应的二维矩阵,其定义是

$$\boldsymbol{D}^{(\frac{1}{2})}(\boldsymbol{R})\equiv\boldsymbol{D}^{(\frac{1}{2})}(\alpha,\beta,\gamma)=\begin{bmatrix}\cos\frac{\beta}{2}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{2}(\alpha+\gamma)} & -\sin\frac{\beta}{2}\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{2}(\alpha-\gamma)}\\ \sin\frac{\beta}{2}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{2}(\alpha-\gamma)} & \cos\frac{\beta}{2}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{2}(\alpha+\gamma)}\end{bmatrix}, \tag{3.4.16}$$

它是一个二维的幺正矩阵. 由这种矩阵组成的群称为 SU(2)群,它与空间旋转群 $\boldsymbol{R}$ 同态但不同构,即 SU(2)群中每一元素对应于旋转群中的一个元素 $\boldsymbol{R}$,但一个 $\boldsymbol{R}$ 则对应 SU(2)群中不止一个元素. 这是因为 $\boldsymbol{D}^{(1/2)}(\boldsymbol{R})$中包含半角的三角函数,$(\alpha,\beta,\gamma\pm2\pi)$这两个操作对 $\boldsymbol{R}$ 群来说是同一个元素,但对应的 SU(2)群元素则是两个. 例如对 $\boldsymbol{R}$ 群有 $\boldsymbol{R}(0,0,0)=\boldsymbol{R}(0,2\pi,0)$,而在 SU(2)群中则是

$$\boldsymbol{D}^{(\frac{1}{2})}(0,0,0)=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix},\quad \boldsymbol{D}^{(\frac{1}{2})}(2\pi,0,0)=\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix}.$$

也就是说

$$\boldsymbol{D}^{(\frac{1}{2})}(2\pi,0,0)\begin{bmatrix}u_+\\u_-\end{bmatrix}=-\begin{bmatrix}u_+\\u_-\end{bmatrix}.$$

这样,以旋量为基就产生了群的双值表示,称为“双群”.

可以把旋量波函数写为

$$\psi_{l,i,v}={}^{v}\phi_l^i u_v=\begin{bmatrix}{}^{1}\phi_l^i\\{}^{2}\phi_l^i\end{bmatrix}, \tag{3.4.17}$$

其中 l 是不可约表示的标记,i 是基函数的标记,v 是自旋分量的标记. 对应于空间坐标转动 $\boldsymbol{R}$ 的操作 $\hat{Q}_{\boldsymbol{R}}$ 对旋量的作用结果就是

$$\hat{Q}_{\boldsymbol{R}}\psi_{l,i,v}=\sum_{j=1}^{n}\sum_{\lambda=1}^{2}\Gamma_{ji}^{(l)}(\boldsymbol{R})D_{\lambda v}^{(\frac{1}{2})}(\boldsymbol{R})^{\lambda}\phi_l^j u_\lambda=\sum_{j,\lambda}[\boldsymbol{\Gamma}^{(l)}(\boldsymbol{R})\times\boldsymbol{D}^{(\frac{1}{2})}(\boldsymbol{R})]_{j\lambda,iv}\psi_{l,j,\lambda}. \tag{3.4.18}$$

这里 $\boldsymbol{\Gamma}^{(l)}(\boldsymbol{R})$表示空间操作 $\boldsymbol{R}$ 的不可约表示 l 的矩阵. 由此看出,一个空间群的双

值表示是它在坐标空间的表示与自旋表示 $\boldsymbol{D}^{(1/2)}(\boldsymbol{R})$的直接乘积.

在 $\boldsymbol{D}^{(1/2)}(\boldsymbol{R})$表示中有一个 $\boldsymbol{D}^{(1/2)}(2\pi,0,0)$的元素 $\bar{E}$,它与原来群中的元素相乘都产生一个新的元素.因而在以旋量波函数为基的表示中,群的阶数(元素总数)扩大了一倍.但是,类的数目并不一定扩大一倍,要对具体情况作具体分析,例如 O_h 群在双值表示中阶数翻番,但类数只增加为 16,因此在 O_h 群的双值表示中不可约表示数也增加 6 个.

§3.5　费米面与状态密度

电子服从费米统计.不考虑相互作用,当 $T=0$ 时,所有能量小于费米能量的状态都被电子占据,对应于费米能量即化学势的等能面称为费米面.自由空间电子气体的费米面是球面,其费米能是

$$E_{\mathrm{F}}=\frac{\hbar^2k_{\mathrm{F}}^2}{2m}=\mu. \tag{3.5.1}$$

对于晶体,由于有离子实的势场 $V_{\mathrm{I}}(\boldsymbol{r})$,费米面不一定是球形,费米面的方程为

$$E_i(\boldsymbol{k})=E_{\mathrm{F}}=\mu, \tag{3.5.2}$$

它具备晶格的对称性.当然,布里渊区的形状也具有晶格的对称性,但是费米面并不与布里渊区边界重合.从(3.3.8)式读者可以自己证明,等能面与布里渊区边界垂直.

如果离子实所产生的势 $V_{\mathrm{I}}(\boldsymbol{r})$的变化不很强烈,能带 $E_i(\boldsymbol{k})$与自由电子气体的能量大同小异,可以用晶格的广延布里渊区来定性地分析.但是进一步分析就要用到固体的具体能带色散关系 $E_i(\boldsymbol{k})$,它是决定固体绝大多数物理性质的最重要因素之一.例如,由 $E_i(\boldsymbol{k})$可以定出固体的状态密度,从而进一步考虑其热力学性质.

在确定状态密度时常用玻恩-卡门(Born-Karman)边界条件,即周期性边界条件

$$\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{L}_\alpha)=\psi(\boldsymbol{r}), \tag{3.5.3}$$

其中 $\boldsymbol{L}_\alpha=N_\alpha\boldsymbol{a}_\alpha$ 是晶体在基矢方向的长度,$\alpha=1,2,3$,N_α 为整数,整个晶体的体积为 $V=(\boldsymbol{L}_1\times\boldsymbol{L}_2)\cdot\boldsymbol{L}_3$.满足周期性边界条件(3.5.3)式的布洛赫波的波矢 $\boldsymbol{k}$ 为

$$\boldsymbol{k}=\frac{n_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{n_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{n_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3, \tag{3.5.4}$$

其中 n_v 为整数,$\boldsymbol{b}_v$ 是倒格子的基矢.显然,每个符合(3.5.4)式条件的 $\boldsymbol{k}$ 值对应着波矢空间中一个体积为$(\delta\boldsymbol{k}_1\times\delta\boldsymbol{k}_2)\cdot\delta\boldsymbol{k}_3$ 的小区域,其中 $\delta\boldsymbol{k}_v\equiv\boldsymbol{b}_v/N_i$.在波矢空间单位体积内所包含的状态数目为

$$\Delta n=\frac{1}{(\delta\boldsymbol{k}_1\times\delta\boldsymbol{k}_2)\cdot\delta\boldsymbol{k}_3}=\frac{N_1N_2N_3}{(\boldsymbol{b}_1\times\boldsymbol{b}_2)\cdot\boldsymbol{b}_3}=\frac{V}{(2\pi)^3}, \tag{3.5.5}$$

它就是晶体布洛赫波在 $\boldsymbol{k}$ 空间的状态密度. 在每个布里渊区内,可取的 $\boldsymbol{k}$ 点的总数为

$$N = \frac{V\Omega_{\mathrm{B}}}{(2\pi)^3} = \frac{V}{\Omega} = N_1 N_2 N_3, \tag{3.5.6}$$

也就是晶体中晶胞的总数,其中 Ω_{B} 和 Ω 分别是布里渊区和晶胞的体积.

由(3.5.5)式可以推出在能量区间的状态密度

$$\begin{aligned} N_i(E) &\equiv \sum_{\boldsymbol{k}} \delta[E - E_i(\boldsymbol{k})] \\ &= V\int \delta[E - E_i(\boldsymbol{k})] \frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{E_i(\boldsymbol{k})=E} \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_{\boldsymbol{k}} E_i(\boldsymbol{k})|}, \end{aligned} \tag{3.5.7'}$$

其中 $\mathrm{d}S$ 是能量 E 的等能面的微分面元. 通常考虑单位体积内的态密度,取晶体的体积为 1. 如果考虑了自旋,但略去自旋-轨道耦合作用,或晶体有反演时称中心,则有

$$\begin{aligned} E_{i\uparrow}(\boldsymbol{k}) &= E_{i\downarrow}(\boldsymbol{k}), \\ N_i(E) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E_i(\boldsymbol{k})=E} \frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_{\boldsymbol{k}} E_i(\boldsymbol{k})|}. \end{aligned} \tag{3.5.7}$$

总能态密度为

$$N = \sum_i N_i(E). \tag{3.5.8}$$

§ 3.3 曾讨论了 $E_i(\boldsymbol{k})$ 的解析性质,一般来说,态密度 $N_i(E)$ 也是解析的. 但是从(3.5.7)式可以看出,当 $\nabla_{\boldsymbol{k}} E_i(\boldsymbol{k}) = 0$ 时,$N_i(E)$ 可能会出现奇点. 这类奇点被称为“解析的临界点”或 van Hove 奇点[3],在这些点附近态密度的形式很有规律.

根据前面几节的讨论可以知道,能量梯度 $\nabla_{\boldsymbol{k}} E_i(\boldsymbol{k})$ 往往与晶体的对称性有关,它常出现在布里渊区中的一些高对称点上. 把这些高对称点的波矢位置记为 $\boldsymbol{k}_0$,在这些点的附近,可以把能量展开到二级近似,

$$E_i(\boldsymbol{k}) \approx E_0 + \sum_{j=1}^{3} \alpha_j (\Delta k_j)^2, \tag{3.5.9}$$

其中 $\Delta\boldsymbol{k} \equiv \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0$,$E_0 = E_i(\boldsymbol{k}_0)$,$\Delta k_j$ 是 $\Delta\boldsymbol{k}$ 在三个坐标轴上的分量. 一般来说在展开式(3.5.9)中还应该出现 Δk_j 的二次交叉项,但是总可以选取坐标轴上的方向使得所有的交叉项为零,所以为了讨论简单起见可以忽略交叉项. 如果三个系数 α_j 都不为零,这种奇点称为“三维临界点”. 有一个 α_j 为零的奇点称为“二维临界点”,有两个 α_j 为零的奇点称为“一维临界点”. 后两者与二维和一维系统中的 van Hove 奇点相似,作为练习读者可以自己分析它们的性质. 在此着重讨论三维系统中常见的三维临界点.

根据 α_j 的正负情况,可以定性地把这些临界点分成四种类型:

P_0：$\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3<0$　　—— 极大点

P_1：$\alpha_2>0$，$\alpha_1,\alpha_3<0$　　—— 鞍点

P_2：$\alpha_2<0$，$\alpha_1,\alpha_3>0$　　—— 鞍点

P_3：$\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3>0$　　—— 极小点

显然，决定 van Hove 奇点附近态密度行为的主要是在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近的相空间对态密度的贡献，其能量表达式为(3.5.9)式. 在这四种类型中，$\boldsymbol{k}_0$ 为极点的有 P_0 和 P_3 两种情况，这时等能面是椭球面，对 P_0 有 $E=E_i(\boldsymbol{k})<E_0$，对 P_3 有 $E=E_i(\boldsymbol{k})>E_0$. 把等能面公式(3.5.9)式代入公式(3.5.7)，就能得出 $\boldsymbol{k}_0$ 附近态密度的大小

$$N_i(E)\propto\begin{cases}\theta(E_0-E)\sqrt{E_0-E}, & P_0;\\ \theta(E-E_0)\sqrt{E-E_0}, & P_3.\end{cases}\tag{3.5.10}$$

它们分别表示在图 3.5.1(a)，(d).

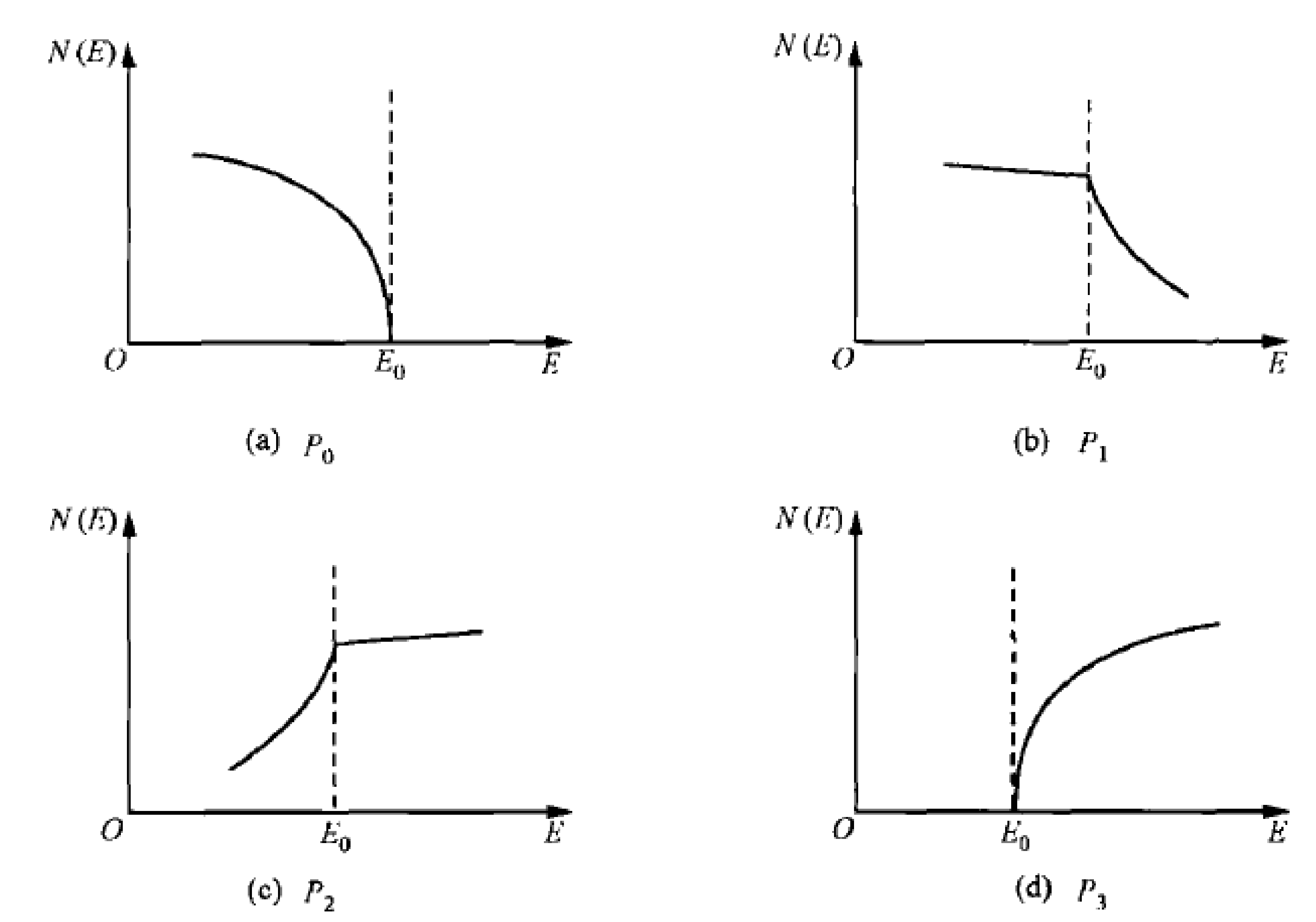


图 3.5.1　van Hove 奇点(三维)时能态密度曲线奇异性的贡献

对于鞍点的 P_1 和 P_2 两种情况，可以伸缩坐标轴把等能面写成

$$k_1^2+k_2^2-k_3^2=\begin{cases}E_0-E_i(\boldsymbol{k}), & P_1,\\ E_i(\boldsymbol{k})-E_0, & P_2\end{cases}\tag{3.5.11}$$

的形式. 可以看出当 $E=E_i(\boldsymbol{k})>E_0$ 时，对 P_1 情况等能面是单叶旋转双曲面，而对 P_2 情况等能面则是双叶旋转双曲面；当 $E_i(\boldsymbol{k})<E_0$ 时，两种情况正好相反. 因此，三维 van Hove 鞍点对 $N(E)$ 的贡献为

$$\mathrm{P}_1：N_i(E)\sim\begin{cases}C, & E<E_0,\\ C-C'\sqrt{E-E_0}, & E>E_0,\end{cases}$$

$$P_2: N_i(E) \sim \begin{cases} C, & E > E_0, \\ C - C'\sqrt{E_0 - E}, & E < E_0, \end{cases}$$

其中 C 和 C' 是和能带有关的系数. 这两种情况分别表示在图 3.5.1(b)和(c)中.

§3.6 表象理论

到目前为止,考虑的势场都是具有理想周期性的固体晶格势场 $V_L(\boldsymbol{r})$. 但是在处理实际问题时,往往还需要考虑除 $V_L(\boldsymbol{r})$ 以外某个附加的势 $U(\boldsymbol{r})$,例如稳恒外场的势、杂质的势,或电磁波的势,等等. 要考虑附加外势 $U(\boldsymbol{r})$ 以后的电子运动规律,通常需要用微扰论的方法求解薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [H_0 + U(\boldsymbol{r})]\psi, \tag{3.6.1}$$

并把 $U=0$ 时的 ψ_0,即布洛赫函数当作零级近似. 布洛赫函数是一组正交、完备的函数集,可以作为描述各种运动状态的表象. 但是对于各种不同的势场 $U(\boldsymbol{r})$,布洛赫表象并不总是一个最方便的表象. 为了更方便地处理 $U(\boldsymbol{r})$,可以以布洛赫函数为基础,根据实际情况进行一些形式各异的变换,得到新的具有正交、完备性的函数集,建立新的表象. 本节就介绍几种常用的表象及其相互关系.

一、布洛赫函数与外场

用布洛赫函数描述外场中电子运动的方法又称为"晶格动量表象法",这种方法的优点在于布洛赫函数就是不考虑附加场 $U(\boldsymbol{r})$ 时晶格哈密顿量的本征函数. 在用这种方法时,需要将(3.6.1)式中待求的波函数 ψ 用布洛赫函数展开,

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n \int_{\Omega_B} \phi_n(\boldsymbol{k},t)\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}, \tag{3.6.2}$$

其中 $\phi_n(\boldsymbol{k},t)$ 是待定的系数,布洛赫函数满足本征值方程

$$H_0\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = E_n(\boldsymbol{k})\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{3.6.3}$$

布洛赫函数 $\{\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\}$ 构成正交完备的函数集,

$$\int \psi^*_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\psi_{l,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r = \delta_{nl}\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}),$$

$$\int_{\Omega_B} \sum_n \psi^*_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 k = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{3.6.4}$$

在布洛赫表象中,把(3.6.2)式代入薛定谔方程(3.6.1)式,可以得到

$$\sum_n \int_{\Omega_B} \mathrm{d}^3 k \int \mathrm{d}^3 r \psi^*_{l,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r}) \left[E_n(\boldsymbol{k}) + U - \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]\phi_n(\boldsymbol{k},t)\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

$$= \left[E_l(\boldsymbol{q}) - \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]\phi_l(\boldsymbol{q},t) + \sum_n \int_{\Omega_B} \mathrm{d}^3k \langle l,\boldsymbol{q} \mid U \mid n,\boldsymbol{k}\rangle \phi_n(\boldsymbol{k},t) = 0, \tag{3.6.5}$$

其中

$$\langle l,\boldsymbol{q} \mid U \mid n,\boldsymbol{k}\rangle \equiv \int \psi_{l,\boldsymbol{q}}^*(\boldsymbol{r}) U(\boldsymbol{r}) \psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3r, \quad \psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \equiv \langle \boldsymbol{r} \mid n,\boldsymbol{k}\rangle. \tag{3.6.6}$$

假设薛定谔方程的解 $\psi(\boldsymbol{r},t)$有能量本征值 E,则系数 $\phi_n(\boldsymbol{k},t)$满足方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\phi_n(\boldsymbol{k},t)}{\partial t} = E\phi_n(\boldsymbol{k},t). \tag{3.6.7}$$

令 $\phi_n(\boldsymbol{k}) \equiv \phi_n(\boldsymbol{k},0)$,从(3.6.5)式可以得到方程

$$[E_l(\boldsymbol{q}) - E]\phi_l(\boldsymbol{q}) + \sum_n \int_{\Omega_B} \mathrm{d}^3k \langle l,\boldsymbol{q} \mid U \mid n,\boldsymbol{k}\rangle \phi_n(\boldsymbol{k}) = 0. \tag{3.6.8}$$

但是在实际问题中解这个方程组并不很方便.

可以把外势的矩阵元用晶胞周期函数 $u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$的积分来表示,

$$\langle l,\boldsymbol{q} \mid U \mid n,\boldsymbol{k}\rangle = \int \mathrm{d}^3r \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} u_{l,\boldsymbol{q}}^*(\boldsymbol{r}) U(\boldsymbol{r}) u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{3.6.9}$$

进一步可以把 $U(\boldsymbol{r})$作傅氏展开后代入(3.6.9)式. 由于晶胞周期函数 $u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$在晶胞尺度上显著变化,因此当 $U(\boldsymbol{r})$在晶胞尺度上变化比较缓慢时,可得近似的简化形式

$$\langle l,\boldsymbol{q} \mid U \mid n,\boldsymbol{k}\rangle \approx \frac{U(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})}{\Omega}\int_{\Omega} u_{l,\boldsymbol{q}}^*(\boldsymbol{r}) u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3r, \tag{3.6.10}$$

其中最后一个积分是在一个晶胞的体积内进行. 当两个晶胞周期函数的约化波矢相同而能带标号不同时它们之间有严格正交关系(3.2.8)式,但是在其他情况下不同的两个晶胞周期函数 $u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$之间一般不存在正交关系. 因此在计算矩阵(3.6.10)式时必须考虑许多非对角矩阵元,这就大大增加了解题的难度.

二、有效质量表象

Luttinger 和 Kohn 在 1955 年提出用一个在布洛赫函数基础上稍加变化的"有效质量表象"来较好地解决稳恒场下的电子运动问题[4]. 这个表象用一组新定义的基函数

$$\chi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \equiv \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{r}}\psi_{n,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{n,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}), \tag{3.6.11}$$

其中 $\boldsymbol{k}_0$ 是在布里渊区中选定的一个参考点的波矢. 读者可以由布洛赫函数集 $\{\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\}$的正交完备性来推证$\{\chi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\}$也是一个正交完备的函数集.

可以用新函数 χ_n 来展开波函数 ψ

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n \int_{\Omega_B} A_n(\boldsymbol{k},t)\chi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3k. \tag{3.6.12}$$

由于$\chi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$并不是$H_0$的本征函数，当把(3.6.12)式代入薛定谔方程(3.6.1)式时会碰到许多矩阵元

$$[n,\boldsymbol{k} \mid H_0 \mid l,\boldsymbol{q}] \equiv \int \chi_n^*(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) H_0 \chi_l(\boldsymbol{q},\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r$$
$$= \int \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} u_{n,\boldsymbol{k}_0}^*(\boldsymbol{r}) \left[E_l(\boldsymbol{k}_0) + \frac{\hbar}{m}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{p} + \frac{\hbar^2}{2m}(q^2-k_0^2) \right] u_{l,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r, \tag{3.6.13}$$

其中含$\boldsymbol{p}$的一项中的积分为

$$\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} u_{n,\boldsymbol{k}_0}^*(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{p} u_{l,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r$$
$$= \sum_v \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_v} \int_\Omega \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_v)} u_{n,\boldsymbol{k}_0}^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_v) \boldsymbol{p} u_{l,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_v) \mathrm{d}^3 r$$
$$= \sum_v \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_v} \int_\Omega \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} u_{n,\boldsymbol{k}_0}^*(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{p} u_{l,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r$$
$$= \delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}) \boldsymbol{P}_{nl}(\boldsymbol{k}_0), \tag{3.6.14}$$

其中

$$\boldsymbol{P}_{nl}(\boldsymbol{k}_0) \equiv \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_\Omega u_{n,\boldsymbol{k}_0}^*(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{p} u_{l,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r. \tag{3.6.15}$$

所以，利用(3.6.14)式可以把(3.6.13)式写成

$$[n,\boldsymbol{k} \mid H_0 \mid l,\boldsymbol{q}] = \delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}) \left\{ \left[E_1 + \frac{\hbar^2}{2m}(q^2-k_0^2) \right] \delta_{nl} + \frac{\hbar}{m}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{P}_{nl}(\boldsymbol{k}_0) \right\}. \tag{3.6.16}$$

把矩阵元(3.6.16)式代入薛定谔方程可以得到波函数的展开系数$A_n(\boldsymbol{k},t)$所需满足的方程组

$$\left[E_n + \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)(k^2-k_0^2) - \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} \right] A_n(\boldsymbol{k},t) + \frac{\hbar}{m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\sum_l \boldsymbol{P}_{nl}(\boldsymbol{k}_0) A_l(\boldsymbol{k},t)$$
$$+ \sum_l \int_{\Omega_\mathrm{B}} q[n,\boldsymbol{k} \mid U \mid l,\boldsymbol{q}] A_l(\boldsymbol{q},t) = 0, \tag{3.6.17}$$

其中

$$[n,\boldsymbol{k} \mid U \mid l,\boldsymbol{q}] \equiv \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} U(\boldsymbol{r}) u_{n,\boldsymbol{k}_0}^*(\boldsymbol{r}) u_{l,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r}). \tag{3.6.18}$$

当附加势$U(\boldsymbol{r})$在晶胞尺度内变化比较缓慢时，由$u_{n,\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r})$的正交关系可以进一步得到

$$[n,\boldsymbol{k} \mid U \mid l,\boldsymbol{q}] = \delta_{nl} U(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}). \tag{3.6.19}$$

现在附加势$U(\boldsymbol{r})$的矩阵元对于能带标记完全对角，这是在布洛赫表象中无法达到的.

但是(3.6.17)式中的$(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{P}$项仍然有关于能带标记的非对角矩阵元. 可

以采用一个正则变换来近似消去非对角项，取

$$\psi = e^{is}\widetilde{\psi}, \quad \widetilde{\psi}(\boldsymbol{r},t) = \sum_n \int_{\Omega_B} C_n(\boldsymbol{k},t)\chi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 k, \quad C_n(\boldsymbol{k},t) = e^{-is}A(\boldsymbol{k},t),$$

则得到与新波函数 $\widetilde{\psi}$ 对应的新哈密顿量为

$$\widetilde{H} = e^{-is}He^{is} = H + \mathrm{i}[H,s] - \frac{1}{2}[[H,s],s] + \cdots, \tag{3.6.20}$$

其中变换矩阵 s 待定. 如果选择 s 的矩阵元为

$$[n,\boldsymbol{k} \mid s \mid l,\boldsymbol{q}] = \begin{cases} \mathrm{i}\dfrac{\hbar(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{P}_{nl}}{m(E_n-E_l)}\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}), & n \neq l; \\ 0, & n = l, \end{cases} \tag{3.6.21}$$

并且把(3.6.17)式中的哈密顿量写成为下形式

$$H = H_0 + H_1 + H_1' + U, \tag{3.6.22}$$

其中

$$[n,\boldsymbol{k} \mid H_0 \mid l,\boldsymbol{q}] \equiv \left[E_n + \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k_0^2)\right]\delta_{nl}\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}),$$

$$[n,\boldsymbol{k} \mid H_1 \mid l,\boldsymbol{q}] \equiv \frac{\hbar}{m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{P}_{nl}(\boldsymbol{k}_0)\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})(1-\delta_{nl}),$$

$$[n,\boldsymbol{k} \mid H_1' \mid l,\boldsymbol{q}] \equiv \frac{\hbar}{m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{P}_{nl}(\boldsymbol{k}_0)\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})\delta_{nl}, \tag{3.6.23}$$

就可以得到变换矩阵 s 满足对易关系

$$\mathrm{i}[H_0,s] = -H_1, \quad \mathrm{i}[H_1,s] = [[H_0,s],s]. \tag{3.6.24}$$

利用这些关系式可以计算新哈密顿量 $\widetilde{H}$(3.6.20)式，得到

$$\widetilde{H} = H_0 + U + H_1' + \frac{\mathrm{i}}{2}[H_1,s] + \mathrm{i}[U,s] + \mathrm{i}[H_1',s] + \cdots. \tag{3.6.25}$$

当附近势 $U(\boldsymbol{r})$ 缓慢变化时，只需考虑在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近的波矢. 因此任何算符与变换矩阵 s 对易时都会增加一个 $\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0$ 因子，变得更小. 考虑(3.6.25)式中较大的项后可以得到 $\widetilde{H}$ 的近似表达式

$$\widetilde{H} \approx H_0 + U + H_1' + \frac{\mathrm{i}}{2}[H_1,s]. \tag{3.6.25$'$}$$

进一步忽略$[H_1,s]$中对能带标记的非对角项后，可以得到对于 $\boldsymbol{k}_0$ 处无简并的情况有

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}C_n(\boldsymbol{k},t) = &\left[E_n(\boldsymbol{k}_0) + \frac{\hbar}{m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{P}_{nn}(\boldsymbol{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m}(k^2-k_0^2)\right]C_n(\boldsymbol{k},t) \\ &+ \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_j \frac{[(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{P}_{nj}][(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\cdot\boldsymbol{P}_{jn}]}{E_n-E_j}C_n(\boldsymbol{k},t) \\ &+ \int_{\Omega_B}\mathrm{d}^3 q U(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})C_n(\boldsymbol{q},t).\end{aligned} \tag{3.6.26}$$

考虑到在§3.3得出的关于能带 $E_n(\boldsymbol{k})$ 的近似(3.3.6)式，可以进一步得到

$$\left[E_n(\boldsymbol{k})-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]C_n(\boldsymbol{k},t)+\int_{\Omega_B}\mathrm{d}^3qU(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})C_n(\boldsymbol{q},t)=0. \qquad (3.6.27)$$

这个方程描述的是一个质量为(3.3.9)和(3.3.10)式中所定义的有效质量 m^* 而波矢在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近的一个粒子(波包)在外场 $U(\boldsymbol{r})$ 中的运动，波包的波矢成分为 $C_n(\boldsymbol{k},t)$.

当然，(3.6.27)式成立的前提条件是近似式(3.6.25′)等可以适用. 这就要求波矢 $\boldsymbol{k}$ 要在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近，这个条件对于稳恒场中的输运过程一般是可以满足的.

三、Wannier 函数与局域表象

在处理局域较强的问题，也就是当 $U(\boldsymbol{r})$ 是一个局限于晶胞尺度量级内的势时，为了便于计算需要一种新的表象来取代布洛赫表象. 从布洛赫波的归一化条件

$$\int\psi^*_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\psi_{l,\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=\delta_{nl}\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'), \qquad (3.6.28)$$

Wannier 在1937年提出了一组新的函数集[5]

$$a_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)\equiv\frac{1}{\sqrt{\Omega_B}}\int_{\Omega_B}\mathrm{d}^3k\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\mu}\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}), \qquad (3.6.29)$$

其中 Ω_B 是第一布里渊区的体积，$\int_{\Omega_B}\mathrm{d}^3k$ 表示在此区内求积分，$\boldsymbol{R}_\mu$ 是格矢.

根据布洛赫函数的正交完备性，不难证明 Wannier 函数 $\{a_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)\}$ 也是一个正交完备的函数集，有如下关系

$$\int a_n^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)a_l(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu)\mathrm{d}^3r=\frac{1}{\Omega_B}\delta_{nl}\int_{\Omega_B}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_\mu-\boldsymbol{R}_\nu)}\mathrm{d}^3k=\delta_{nl}\delta_{\mu\nu}, \qquad (3.6.30)$$

$$\sum_{n,\mu}a_n^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)a_n(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{R}_\mu)=\frac{1}{\Omega_B}\sum_n\int_{\Omega_B}\mathrm{d}^3k\mathrm{d}^3q\psi^*_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\psi_{n,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r}')\sum_\mu\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{R}_\mu}$$

$$=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \qquad (3.6.31)$$

因此，Wannier 函数也可用来作为展开任何空间函数 $f(\boldsymbol{r})$ 的基函数，这个表象称为"Wannier 表象"或"局域表象"，例如可以把布洛赫波在局域表象展开

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{\Omega_B}}\sum_\mu\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\mu}a_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu). \qquad (3.6.32)$$

把哈密顿量 $H_0=\frac{P^2}{2m}+V_L(\boldsymbol{r})$ 用 Wannier 函数表示就得到

$$\int a_n^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)H_0a_l(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu)\mathrm{d}^3r=\delta_{nl}\varepsilon_n(\boldsymbol{R}_\mu-\boldsymbol{R}_\nu), \qquad (3.6.33)$$

其中

$$\varepsilon_n(\boldsymbol{R}_\mu-\boldsymbol{R}_\nu)\equiv\frac{1}{\Omega_B}\int_{\Omega_B}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_\mu-\boldsymbol{R}_\nu)}E_n(\boldsymbol{k})\mathrm{d}^3k. \qquad (3.6.34)$$

用 Wannier 函数来描述局域外场 $U(\boldsymbol{r})$ 中的电子运动是较方便的. 假设待求的薛定谔方程的定态解 ψ 为

$$H\psi = [H_0 + U(\boldsymbol{r})]\psi = E\psi, \tag{3.6.35}$$

把 ψ 展开得到

$$\psi = \sum_{n,\mu} F_n(\boldsymbol{R}_\mu) a_n(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\mu), \tag{3.6.36}$$

再代入(3.6.35)式就得到关于展开系数 $F_n(\boldsymbol{R}_\mu)$ 的方程

$$\sum_\nu \varepsilon_n(\boldsymbol{R}_\mu - \boldsymbol{R}_\nu) F_n(\boldsymbol{R}_\nu) + \sum_l \sum_\nu (n,\mu \mid U \mid l,\nu) F_l(\boldsymbol{R}_\nu) = EF_n(\boldsymbol{R}_\mu),$$

即

$$\sum_\nu [\varepsilon_n(\boldsymbol{R}_\mu - \boldsymbol{R}_\nu) - E\delta_{\mu\nu}] F_n(\boldsymbol{R}_\nu) + \sum_{l,\nu} (n,\mu \mid U \mid l,\nu) F_l(\boldsymbol{R}_\nu) = 0, \tag{3.6.37}$$

其中

$$(n,\mu \mid U \mid l,\nu) \equiv \int a_n^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\mu) U(\boldsymbol{r}) a_l(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\nu) \mathrm{d}^3 r. \tag{3.6.38}$$

虽然方程组(3.6.37)中含有非对角元. 但是由于 $U(\boldsymbol{r})$ 的局域性, $(n,\mu|U|l,\nu)$ 只对 $\boldsymbol{R}_\mu - \boldsymbol{R}_\nu$ 为几个最近邻或次近邻的情况有显著异于零的贡献. 所以处理局域性较强的情况, Wannier 表象比起布洛赫表象还是大大简化了.

参考文献

[1] Bloch F. Z. Physik, 1928, 52: 555.
[2] Jones H. Theory of Brillouin Zones and Electron States in Crystals. North-Holland, Amsterdam, 1960.
[3] Van Hove L. Phys. Rev., 1953, 89: 1189; Phys. Rev., 1954, 95: 249.
[4] Luttingger J M. Kohn W. Phys. Rev., 1955, 97: 869.
[5] Wannier G. Phys. Rev., 1937, 52: 191.

第三章习题

(1) 利用布洛赫函数的正交性证明其晶胞周期函数 $u_{n,k}(\boldsymbol{r})$ 满足的正交性

$$\int_\Omega u_{n,k}^*(\boldsymbol{r}) u_{l,k}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r = \frac{\Omega \delta_{n,l}}{(2\pi)^3}.$$

(2) 利用布洛赫函数的正交性和完备性, 即(3.2.6)和(3.2.10)两式, 证明其傅氏系数满足的正交与完备性, 即(3.2.3)和(3.2.4)两式.

(3) 证明在布里渊区边界上的等能面 $E(\boldsymbol{k})=\text{const.}$ 应该与布里渊区边界正交.

(4) 证明在简单立方晶格近似中 $l=1$ 的波函数在 O_h 群高对称点 Γ 的不可约表示

Γ_1 的基函数是 $A\left(\cos\frac{2\pi}{a}x+\cos\frac{2\pi}{a}y+\cos\frac{2\pi}{a}z\right)$，其中 A 为常数.

(5) 试讨论在二维和一维空间的布洛赫电子系统在 van Hove 奇点附近的态密度.

(6) 利用布洛赫函数的正交性和完备性证明 Wannier 函数和有效质量表象的基函数各自满足的正交与完备关系.

(7) 证明对电子波函数 ψ 时间反演算符满足 $\hat{J}^2\psi=-\psi$，如果算符 O_1 具有性质 $\hat{J}O_1\hat{J}^{-1}=O_1^+$，则有 $\langle\varphi|O_1|\hat{J}\varphi\rangle=0$ 及 $\langle\varphi|O_1|\varphi\rangle=\langle\hat{J}\varphi|O_1|\hat{J}\varphi\rangle$.

第四章　固体电子结构计算方法与模型

在上一章中介绍了晶体中电子波函数的一些普遍性质，本章将讨论如何具体分析计算并得到能带结构．电子波函数的特殊性是由晶格周期势 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 的特殊性所决定，因此将先介绍如何由具体的 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 计算出能带结构的方法．

§4.1　平面波与正交化平面波(OPW)方法

一、平面波展开

§3.1 讲到在理想晶体里电子哈密顿量的本征函数布洛赫波是一个按晶格周期调幅的平面波(3.1.11)式．因此，人们首先想到的一个描述布洛赫波的方法就是把它们作傅氏展开，

$$\psi_{l,\boldsymbol{k}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_n C_{ln}(\boldsymbol{k}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n)\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{4.1.1}$$

与此相应也把晶格势 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 展开为

$$V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}) = \sum_m V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_m) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{B}_m\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{4.1.2}$$

其中 $\boldsymbol{B}_n$ 是倒格子波矢．将它们的展开式代入晶体的薛定谔方程就可以定出布洛赫波的傅氏系数 $C_{ln}(\boldsymbol{k})$ 满足的方程组

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n)^2 C_{ln}(\boldsymbol{k}) + \sum_m V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_n - \boldsymbol{B}_m) C_{lm}(\boldsymbol{k}) = E_l(\boldsymbol{k}) C_{ln}(\boldsymbol{k}). \tag{4.1.3}$$

当然，这是一个无穷维的线性方程组，在实际计算时必须进行截断，使之变成有限维．如果 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_m)$ 的值在若干项后变得很小了，就可以把它们略去．

在§3.3 中讨论的空晶格近似实际上就是这里的零级近似，针对布里渊区中的高对称点可以选用更合适的基函数来描写 $\psi_{l,\boldsymbol{k}}$，从而简化(4.1.3)式的计算．如果对于某高对称点的波矢群为 $\{\hat{Q}_k\}$，其中的元素 $\hat{\alpha}$ 作用于 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n$ 上得到一组与 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n$ 等价的 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_{n'}$（显然，$|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_{n'}|=|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n|$），就可以根据元素 $\hat{\alpha}$ 在波矢群 $\{\hat{Q}_k\}$ 的不可约表示 i 中的矩阵 $[\alpha]_i$，用群论中的投影公式找出 $\{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\hat{\alpha}\boldsymbol{B}_n)\cdot\boldsymbol{r}}\}$ 的线性组合中对应于不可约表示 i 的诸基函数 $\Phi_n^{(i,j)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$，并用它们来代替平面波 $\{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n)\cdot\boldsymbol{r}}\}$ 来展开 $\psi_{l,\boldsymbol{k}}$．定义

$$\Phi_n^{(i,j)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \equiv N_n \sum_{\hat{\alpha}} [\hat{\alpha}]_{i,jj}^{*} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\hat{\alpha}\boldsymbol{B}_n)\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{4.1.4}$$

其中 N_n 是归一化因子，它的选择保证归一化条件

$$\int |\Phi_n^{(i,j)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}^3 r = 1. \tag{4.1.5}$$

如果布洛赫函数 $\psi_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 与基函数 $\Phi_n^{(i,j)}(\boldsymbol{k})$ 具有相同的对称性，可以把 $\psi_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 展开成

$$\psi_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_n \phi_{ln}(\boldsymbol{k})\Phi_n^{(i,j)}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}), \tag{4.1.6}$$

再代入晶体的薛定谔方程就得到对于待定系数 $\phi_{ln}(\boldsymbol{k})$ 的线性方程组

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n|^2 - E_l(\boldsymbol{k})\right]\phi_{ln}(\boldsymbol{k}) + \sum_{n'} N_{n'}N_n \sum_{\hat{\alpha},\hat{\alpha}'} [\hat{\alpha}']_{i,jj}[\hat{\alpha}]^*_{i,jj} V_{\mathrm{L}}(\hat{\alpha}'\boldsymbol{B}_n - \hat{\alpha}\boldsymbol{B}_{n'})\phi_{l,n'}(\boldsymbol{k}) = 0. \tag{4.1.7}$$

从§3.3讨论的例子就可以看出，对于布里渊区的高对称点，(4.1.6)式中的项数将比(4.1.1)式少得多，因而(4.1.7)式与(4.1.3)式相比阶数将大为减少.

二、正交化平面波(OPW)

从以上讨论可以看出，如何具体设置 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 并写出相应的傅氏系数 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_m)$ 是一个关键的问题，一个最简单的考虑就是把 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 看成是由一些点电荷产生的势，它们位于离子实的中心并带有离子的正电荷. 例如金属 Li 中的 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$ 可以看成是规则排列的单位正电荷的势. 然而，如果真这样考虑在计算中将遇到很大的问题：首先 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_m)$ 不会很快收敛，这是由于点电荷库仑势的长程性质决定的；再者，当计算这种势场中的基态(能量最低的布洛赫态)时将发现它对应于 1s 轨道. 出现这些问题的原因是我们忽略了内层电子的存在对外层电子的影响(泡利不相容原理). 为此 Herring 在 1940 年提出了一个改进的办法[1].

把内层电子的波函数记为 φ_m，显然 φ_m 局域性很强，不同原子的 φ_m 基本上不重叠. 同时，考虑到周期平移对称性(3.1.9)式，就可以构成一个对应于内层电子 φ_m 的晶体状态波函数

$$\Phi_{\boldsymbol{k},m}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\varphi_m(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n), \tag{4.1.8}$$

其中 $\boldsymbol{R}_n$ 是晶格格点的位置矢量. 略去中心在不同 $\boldsymbol{R}_n$ 的 $\varphi_m(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 之间的重叠，也就是认为它们之间是正交的，就可以构成具有波矢 $\boldsymbol{k}$ 并与 $\Phi_{\boldsymbol{k},m}$ 正交的近似平面波

$$\chi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} - \sum_m \mu_m(\boldsymbol{k})\Phi_{\boldsymbol{k},m}, \tag{4.1.9}$$

其中

$$\mu_m(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\varphi_m^*(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r, \tag{4.1.10}$$

这里 Ω 是元胞体积，$V=N\Omega$. 显然，波函数 $\chi_{\boldsymbol{k}}$ 与内层电子波函数 $\varphi_m(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 是正交

的，因此它被称为正交化平面波(OPW)，

$$\int \varphi_m^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\chi_k(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r = 0. \tag{4.1.11}$$

如果以$|\boldsymbol{k}\rangle$标记普通平面波，以$|\chi_k\rangle$标记 OPW，以$|m,\boldsymbol{k}\rangle$标记内层电子波函数$\Phi_{k,m}$，则 OPW 的定义可写为

$$|\chi_k\rangle \equiv |\boldsymbol{k}\rangle - \sum_m \langle m,\boldsymbol{k}|\boldsymbol{k}\rangle|m,\boldsymbol{k}\rangle. \tag{4.1.12}$$

OPW 有周期平移对称性，以 OPW 为基来展开 H 时，只有当 $\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{B}_n$ 时，$\langle\chi_k|H|\chi_{k'}\rangle$才不为零.

假设(4.1.8)式描述的$\Phi_{k,m}$是哈密顿量的一个本征态，其本征值为ε_m，深陷在势阱中，则利用(4.1.11)式可以得到

$$\begin{aligned}\langle\chi_k|H|\chi_{k'}\rangle &= \langle\boldsymbol{k}|H|\boldsymbol{k}'\rangle - \sum_m \varepsilon_m\langle\boldsymbol{k}|m,\boldsymbol{k}\rangle\langle m,\boldsymbol{k}'|\boldsymbol{k}'\rangle \\ &= \delta_{k,k'}\frac{\hbar^2}{2m}|k|^2 + V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') - \sum_m \mu_m^*(\boldsymbol{k})\mu_m(\boldsymbol{k}')\varepsilon_m,\end{aligned} \tag{4.1.13}$$

而

$$\langle\chi_k|\chi_{k'}\rangle = \delta_{k,k'} - \sum_m \mu_m^*(\boldsymbol{k})\mu_m(\boldsymbol{k}'). \tag{4.1.14}$$

可以把布洛赫波用 OPW 展开得到

$$|\psi_{l,k}\rangle = \sum_n C_{l,n}(\boldsymbol{k})|\chi_{k+B_n}\rangle, \tag{4.1.15}$$

代入晶体的薛定谔方程就得到对于系数 $C_{l,n}(\boldsymbol{k})$的方程组

$$\begin{aligned}&\left[E_l(\boldsymbol{k}) - \frac{\hbar^2}{2m}|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n|^2\right]C_{l,n}(\boldsymbol{k}) - \sum_{n'} V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_n-\boldsymbol{B}_{n'})C_{l,n'}(\boldsymbol{k}) \\ &\quad - \sum_{n'}\sum_m [E_l(\boldsymbol{k})-\varepsilon_m]\mu_m^*(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n)\mu_m(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_{n'})C_{l,n'}(\boldsymbol{k}) = 0.\end{aligned} \tag{4.1.16}$$

把(4.1.16)与(4.1.3)两式进行比较就可以看出，用 OPW 代替普通的平面波以后，对于确定展开系数 $C_{l,n}(\boldsymbol{k})$起作用的将是一种新的“有效的”晶体势 $V'(\boldsymbol{r})$，它的傅氏系数 $V'_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_n-\boldsymbol{B}_{n'})$可表示为

$$V'_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_n-\boldsymbol{B}_{n'}) \equiv V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_n-\boldsymbol{B}_{n'}) + \sum_m [E_l(\boldsymbol{k})-\varepsilon_m]\mu_m^*(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n)\mu_m(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_{n'}). \tag{4.1.17}$$

如前所述，$V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$是正离子吸引势，它的傅氏系数 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_n-\boldsymbol{B}_{n'})$一般是负的，而 $E_l(\boldsymbol{k})-\varepsilon_m$ 则是正值，所以(4.1.17)式中右边两项常常在很大的程度上互相抵消. 因此 $V'_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_n-\boldsymbol{B}_{n'})$比 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{B}_n-\boldsymbol{B}_{n'})$的收敛显然要快得多.

从物理上看，这点也是容易理解的. 在平面波近似中，为了在原子附近得到近似于原子外层电子轨道的波函数，需要使 $\psi_{l,k}$ 在原子附近具有一些节点. 要做到这一点只能靠公式(4.1.1)中的 $C_{l,n}(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n)\cdot\boldsymbol{r}}$ 项来贡献，需要有高级谐波的含量，因而 $C_{l,n}(\boldsymbol{k})$ 就不可能收敛得很快了. 但是在 OPW 中，由于 $|\chi_{\boldsymbol{k}}\rangle$ 必须和内层电子的波函数正交，就自动地具备了这类"短波振荡"的特点，因而对高级项 $\chi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n}$ 的需求就大为减少了. 从晶格势来分析，正交化的要求引进了(4.1.17)式右边的第二项，相当于一个正的"正交化排斥势"，使得外层电子在原子附近所感受到的吸引势变得平滑得多.

OPW 比单纯的平面波更接近于实际晶体中的布洛赫波，但是它也有不足之处和局限性. 这是因为它的基础是与内层电子波函数 φ_m 正交的条件(4.1.11)式，通常 φ_m 都是取自原子中的内层波函数，但是在晶体势场中的 φ_m 毕竟与孤立原子中有所不同，周围原子的存在可以使 ε_m 移动. 所以在实际计算时是把 ε_m 作为一可调参量，通过和实验对比来确定. 再则由(4.1.9)式可以看出 OPW 包含了内层电子的所有角动量成分，与实际需要相比，往往过多，例如内层 s,p 电子对 3d 能带的电子波函数短波成分的贡献就很有限.

§4.2 赝势方法

从 OPW 方法的方程组(4.1.16)式可以得到一个很有益的启示. 如果取布洛赫函数按 OPW 展开的系数 $C_{l,n}(\boldsymbol{k})$，但却只取 OPW $|\chi_{\boldsymbol{k}}\rangle$ 中的平面波部分来构成一个与布洛赫函数 $|\psi_{l,k}\rangle$ 相对应的平滑波函数

$$|\widetilde{\psi}_{l,\boldsymbol{k}}\rangle \equiv \sum_n C_{l,n}(\boldsymbol{k})\ |\ \boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_n\rangle, \tag{4.2.1}$$

$|\widetilde{\psi}_{l,\boldsymbol{k}}\rangle$ 被称为"赝波函数"，那么(4.1.16)式就可以改写成赝波函数所应满足的方程

$$\left[\frac{p^2}{2m}+V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})+\hat{V}_{\mathrm{R}}\right]\widetilde{\psi}_{l,\boldsymbol{k}} = E_l(\boldsymbol{k})\widetilde{\psi}_{l,\boldsymbol{k}}, \tag{4.2.2}$$

其中

$$\hat{V}_{\mathrm{R}} \equiv \sum_m [E_l(\boldsymbol{k})-\varepsilon_m]\ |\ m,\boldsymbol{k}\rangle\langle m,\boldsymbol{k}\ |,$$

$$\hat{V}_{\mathrm{R}}\widetilde{\psi}_{l,\boldsymbol{k}} \equiv \sum_m [E_l(\boldsymbol{k})-\varepsilon_m]\Phi_{\boldsymbol{k},m}(\boldsymbol{r})\int \mathrm{d}^3 r' \Phi^*_{\boldsymbol{k},m}(\boldsymbol{r}')\widetilde{\psi}_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}'). \tag{4.2.3}$$

如果定义一个与"赝波函数" $\widetilde{\psi}_{l,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 相对应的"赝势"

$$\hat{V}_{\mathrm{P}} \equiv V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})+\hat{V}_{\mathrm{R}}, \tag{4.2.4}$$

就可立即把(4.2.2)式也写成薛定谔方程的形式

$$\left[\frac{p^2}{2m}+\hat{V}_{\mathrm{P}}\right]\widetilde{\psi}_{l,\boldsymbol{k}} = E_l(\boldsymbol{k})\widetilde{\psi}_{l,\boldsymbol{k}}, \tag{4.2.5}$$

它和布洛赫函数的本征方程(3.1.1)式没有形式上的区别.

这就是说,以赝势为晶格周期势的哈密顿量的本征函数是相对比较平滑的赝波函数,其本征值与真实晶格布洛赫函数的能带相同.既然这样,就可"以赝代真",把解真实晶格的能带问题变成一个等价的解"赝波函数"本征值的问题.这就是"赝势方法"(Phillips & Kleinman, 1959[2]; Harrison, 1966[3])的精神.在前面已经指出,真实的晶格势 $V_L(\boldsymbol{r})$ 与赝势中的 $\hat{V}_R$ 部分大体上符号相反,互相抵消(对正离子势的情况).因而由赝势定出的赝波函数比由 $V_L(\boldsymbol{r})$ 定出自布洛赫函数在波矢空间的收敛性要好得多,这就是赝势方法的长处.

赝势与"真势" $V_L(\boldsymbol{r})$ 相比具有两个突出的特点:

(1) 非定域性:从赝势的定义式(4.2.4)可以看出,其中的"有效正交排斥势" $\hat{V}_R$[(4.2.3)式]具有和前面我们讲过的"交换势"相类似的形式.它不能写成空间坐标 $\boldsymbol{r}$ 的单值函数,如类似 $V_L(\boldsymbol{r})$ 的形式,这是因为它的根源和交换势相似,都是来自费米粒子的反对称性(泡利不相容原理).

(2) 非唯一性:能够具有真实晶格本征函数(布洛赫函数)的本征值(能带)而又比较平滑的"赝波函数"并不是只有(4.2.1)式给出的一个解,与赝波函数相对应的"赝势"也不是只有一个.

首先证明第一个非唯一性,设想如果已经找出(4.2.1)式表示的赝波函数 $|\widetilde{\varphi}_{l,k}\rangle$,现在可以以它为基础再构成一个新的平滑的波函数 $|\widetilde{\varphi}'_{l,k}\rangle$,它与 $|\widetilde{\varphi}_{l,k}\rangle$ 的关系是

$$|\widetilde{\varphi}'_{l,k}\rangle = |\widetilde{\varphi}_{l,k}\rangle + \sum_m \gamma_m |m,\boldsymbol{k}\rangle. \tag{4.2.6}$$

根据方程(4.2.2)式,就可以得到

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{p^2}{2m} + V_L(\boldsymbol{r}) + \hat{V}_R\right]|\widetilde{\varphi}'_{l,k}\rangle \\
&= \left[\frac{p^2}{2m} + V_L(\boldsymbol{r}) + \hat{V}_R\right]|\widetilde{\varphi}_{l,k}\rangle + \left[\frac{p^2}{2m} + V_L(\boldsymbol{r}) + \hat{V}_R\right]\sum_{m'}\gamma_{m'}|m',\boldsymbol{k}\rangle \\
&= E_l(\boldsymbol{k})|\widetilde{\varphi}_{l,k}\rangle + \sum_m \gamma_m\varepsilon_m|m,\boldsymbol{k}\rangle + \sum_{m,m'}\gamma_{m'}[E_l(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_m]|m,\boldsymbol{k}\rangle\langle m,\boldsymbol{k}|m',\boldsymbol{k}\rangle \\
&= E_l(\boldsymbol{k})|\widetilde{\varphi}_{l,k}\rangle + E_l(\boldsymbol{k})\sum_m \gamma_m|m,\boldsymbol{k}\rangle \\
&= E_l(\boldsymbol{k})|\widetilde{\varphi}'_{l,k}\rangle,
\end{aligned} \tag{4.2.7}$$

因此 $|\widetilde{\varphi}'_{l,k}\rangle$ 也应该是(4.2.2)式的一个解,也就是说,它也是一个完全合格的"赝波函数",所以 $|\widetilde{\varphi}_{l,k}\rangle$ 并不是唯一的解.

另一方面,赝势 $\hat{V}_P$ 的选择也可以有多种. Austin(1962)[4] 指出,由于布洛赫函数 $|\psi_{l',k}\rangle$ 与内层轨道波函数的正交关系,对于任何一种势 $\hat{V}_P = V_L(\boldsymbol{r}) + \hat{V}_R$,假设它

对应的哈密顿量 $H=\frac{p^2}{2m}+\hat{V}_P$ 有平滑的本征函数 $|\widetilde{\psi}_{l,k}\rangle$，并且对所有布洛赫函数都满足条件

$$\langle\psi_{l',k} \mid \widetilde{V}_R \mid \widetilde{\psi}_{l,k}\rangle = 0, \tag{4.2.8}$$

那么 $|\widetilde{\psi}_{l,k}\rangle$ 对应的本征值 $\widetilde{E}_l(\boldsymbol{k})$ 一定是某个能带值 $E_n(\boldsymbol{k})$，也就是说，$|\widetilde{\psi}_{l,k}\rangle$ 可以充当"赝波函数"，而 $\hat{V}_P$ 可以充当赝势. 其证明如下：

计算矩阵元 $\langle\psi_{l',k}|H|\widetilde{\psi}_{l,k}\rangle$，由条件(4.2.8)式可得

$$\langle\psi_{l',k} \mid H \mid \widetilde{\psi}_{l,k}\rangle = E_{l'}(\boldsymbol{k})\langle\psi_{l',k} \mid \widetilde{\psi}_{l,k}\rangle;$$

另一方面由于 $|\widetilde{\psi}_{l,k}\rangle$ 是 H 的本征函数，有

$$\langle\psi_{l',k} \mid H \mid \widetilde{\psi}_{l,k}\rangle = \widetilde{E}_l(\boldsymbol{k})\langle\psi_{l',k} \mid \widetilde{\psi}_{l,k}\rangle.$$

因此对于任意的布洛赫函数 $|\psi_{l',k}\rangle$ 都有

$$[\widetilde{E}_l(\boldsymbol{k}) - E_{l'}(\boldsymbol{k})]\langle\psi_{l',k} \mid \widetilde{\psi}_{l,k}\rangle = 0.$$

如果要证的结论不成立，则只能有 $\langle\psi_{l',k}|\widetilde{\psi}_{l,k}\rangle=0$，说明 $|\widetilde{\psi}_{l,k}\rangle$ 与所有布洛赫函数都正交，即 $|\widetilde{\psi}_{l,k}\rangle$ 只能由内层轨道波函数构成，但这与 $|\widetilde{\psi}_{l,k}\rangle$ 是平滑波函数的条件矛盾.

由此可以写出赝势的一般形式

$$\hat{V}_R \mid \widetilde{\psi}_{l,k}\rangle = \sum_m \mid m,\boldsymbol{k}\rangle\langle m,\boldsymbol{k} \mid F \mid \widetilde{\psi}_{l,k}\rangle, \tag{4.2.9}$$

其中 F 是任意算符. 显然，如果 $F=0$，则求得的赝波函数就是布洛赫函数本身. 如果 $F=E_l(\boldsymbol{k})-H$，则相应的 $\hat{V}_P$ 就是 OPW 赝势.

在实际计算时，为了方便起见，常常用一个半经验的定域赝势 $V_P(\boldsymbol{r})$ 来代替 $\hat{V}_P$. 由于赝势的非唯一性，这种近似方法也有多种. 常见的有 Hellman 型赝势[5]

$$V_P(\boldsymbol{r}) = \frac{-e^2 + A\mathrm{e}^{-\beta r}}{r}, \tag{4.2.10}$$

其中 A 和 β 是可调参量；以及 Abarenkov & Heine 型赝势[6]：

$$V_P(r) = \begin{cases} -\dfrac{e^2 Z}{r}, & r > r_0; \\ -\sum\limits_l A_l(E)P_l, & r < r_0, \end{cases} \tag{4.2.11}$$

其中 A_l 是可调参量，P_l 是角动量 l 态的投影算符. 这些公式中的可调参量可以通过与一些实验数据做经验拟合的办法来确定.

§ 4.3 Wigner-Seitz 元胞与糕模势方法

本章前面三节所提到的方法都是直接求出在整个晶体(包含 N 个晶胞)中的

电子波函数以及相应的能谱，即在整个晶体中来解薛定谔方程，晶格的周期平移对称性体现在晶格势 $V_L(\boldsymbol{r})$ 的周期性上.

另外一条求解晶体中电子波函数的途径，是根据晶格的周期性，把晶体分成许多相似的小单元，解一个小单元中的薛定谔方程，但要求得到的本征解应该具备布洛赫函数的性质. 也就是说，要求小单元的本征解在小单元边界上能满足特定的周期性边界条件. 这一大类方法的先锋是 Wigner 和 Seitz(1933)[7] 提出的元胞法. 以后沿此方向陆续出现了缀加平面波(APW)法，单电子格林函数法或 KKR 法以及 LMTO，LAPW 等已广泛用于实际能带数值计算的方法.

一、Wigner-Seitz 元胞法

1933 年在研究碱金属的电子结构时，Wigner 和 Seitz 首次建议把晶体划分成许多以原子核为中心，以近邻原子核间的垂直等分面为边界的多面体元胞，称为 Wigner-Seitz(W-S)元胞，在此基础上他们对晶体电子波函数做如下描述：

(a) 对由一个格矢 $\boldsymbol{R}_n$ 相连接的元胞边界上的两点 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$($\boldsymbol{B}=\boldsymbol{A}+\boldsymbol{R}_n$)，按照布洛赫定理，导带的电子波函数 $\psi_{i,k}$ 应满足关系式

$$\psi_{i,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{B}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_{i,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{A}). \tag{4.3.1}$$

(b) 由于晶格势 $V_L(\boldsymbol{r})$ 的周期性，电子在各个元胞中所感受到的势 $V(\boldsymbol{r})$ 是相同的. 而且由于电子间的相互作用，当一个导带电子正处在某个元胞中时，其他的导带电子就不在其中(参见在第一部分中曾讨论过的电子间的位置关联)，因此 $V(\boldsymbol{r})$ 就可以近似地看成是该元胞中离子实所产生的势.

利用 Wigner-Seitz 元胞法，求解 $\psi_{i,k}$ 就变成了一个解在多面体元胞中满足特定边界条件(4.3.1)式的本征函数的问题了. 它满足的薛定谔方程为

$$H\psi_{i,k} = \left[\frac{P^2}{2m} + V(\boldsymbol{r})\right]\psi_{i,k} = E_i(k)\psi_{i,k}. \tag{4.3.2}$$

不难看出，它和碱金属原子中外层电子波函数的本征值方程形式上完全一样，只是现在待求的本征函数 ψ 应该满足的边界条件不再是原子问题中的 $\lim\limits_{r\to\infty}\psi(\boldsymbol{r})=0$，而是周期性边界条件(4.3.1)式，而且它与本征波矢 $\boldsymbol{k}$ 有关.

可以把 $\psi_{i,k}$ 按球谐函数 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$ 展开为

$$\psi_{i,k}(\boldsymbol{r}) = \sum_l A_{il}(\boldsymbol{k})R_l(E,r)\sum_m C_{ilm}(\boldsymbol{k})\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi), \tag{4.3.3}$$

这里 $R_l(E,r)$ 是原子径向波函数，A_{il} 和 C_{ilm} 是待定系数. $R_l(E,\boldsymbol{r})$ 可以由具体的 $V(\boldsymbol{r})$ 求出，在一般情况下 $V(\boldsymbol{r})$ 可取为类似单原子问题中的中心势，$V(\boldsymbol{r})=V(r)$. 本征能量 E 是一个待定的参量，用以保证在边界条件(4.3.1)式得到满足时能够有一组不全为零的解 $A_{il}(\boldsymbol{k})$ 和 $C_{ilm}(\boldsymbol{k})$(非平庸解).

虽然用元胞法解布洛赫函数与计算单原子波函数的问题相比看起来只有一步

之差，即边界条件(4.3.1)式，但是这一步却成了一个很难逾越的障碍. 因为对许多特定的波矢 $\boldsymbol{k}$ 计算多面体边界条件在数值计算上是极繁复的. 因此 Wigner 和 Seitz 在早期的工作中只对能量最低的 $\psi_0 \equiv \psi_{k=0}$ 态作了近似的数值计算. 由于 ψ_0 和碱金属的体心立方元胞的高度对称性，他们把 W-S 元胞近似地当作半径为 r_s 的球，即 $\Omega = 4\pi r_s^3/3$(Ω 为元胞体积)，并认为 ψ_0 是球对称的，即只取(4.3.3)式中 $l=0$ 的项，

$$\psi_0(\boldsymbol{r}) = \psi_0(r), \quad 0 \leqslant r \leqslant r_s,$$

这样边界条件就可简化为

$$\left.\frac{\partial \psi_0(r)}{\partial r}\right|_{r=r_s} = 0. \tag{4.3.4}$$

可以通过具体计算定出 E_0 与 ψ_0，得到 Na 的 E_0 为 −8.3 eV. 如果认为在 Na 金属中电子的有效质量不变，$m^* = m$，从 r_s 可估算出 Na 晶体中电子平均动能 $E_k \approx$ 2 eV，而单个 Na 原子的 3s 电子基态能为 $E_a = -5.16$ eV，可以估算 Na 金属的结合能 E_{coh} 应为 $E_{coh} = E_0 + E_k - E_a$，它与实验测量值 −1.13 eV 符合得较好.

二、缀加平面波(APW)方法

为克服 W-S 元胞法中球谐函数满足多面体边界条件的困难，Slater(1937)[8] 提出了缀加平面波(APW)法.

(1) 糕模(muffin-tin, MT)势近似

首先，为了便于计算，他对元胞内的势场做了一些形式上的修改，设

$$V(\boldsymbol{r}) = V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) - V(R), & r \leqslant R; \\ 0, & r > R, \end{cases} \tag{4.3.5}$$

其中 $V_{MT}(r)$ 不为零的部分在一个内含于元胞的球体内，好像一个装在多面体盒子里的药丸，因此被称为“糕模势”(muffin-tin potential). 在一般情况下，可以选 R 为多面体元胞的内切球半径，这相当于在边角地区修平了真实的原子自洽势.

(2) APW 表示

对(4.3.5)式中的内外两个区域($r \leqslant R$ 和 $r > R$)，可以分别求出本征函数，再要求两套解在 $r = R$ 的糕模球面上满足连续性条件.

对于 $r > R$，因为 $V = 0$，以波矢 $\boldsymbol{k}$ 为标志的本征函数应该是在自由空间的平面波

$$\varphi_{k,E} = \varphi_{k,E}^{(o)} = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}; \tag{4.3.6}$$

对于 $r \leqslant R$，需要解一个在球对称的原子势场中的本征函数，可以写为

$$\varphi_{k,E} = \varphi_{k,E}^{(i)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} a_{lmE}(\boldsymbol{k}) u_{l,E}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{4.3.7}$$

其中 Y_{lm} 是球谐函数，$a_{lmE}(\boldsymbol{k})$ 是待定系数. 而 $u_{l,E}(r)$ 是能量为 E 并且角动量为 l 的径向波函数，满足径向薛定谔方程

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+V_{\mathrm{MT}}(r)\right]u_{l,E}(r)r=Eu_{l,E}(r)r. \qquad (4.3.8)$$

确定系数 $a_{lmE}(\boldsymbol{k})$的条件是两个波函数在 $r=R$ 处连续，即

$$\varphi_{\boldsymbol{k},E}^{(o)}(r=R)=\varphi_{\boldsymbol{k},E}^{(i)}(r=R). \qquad (4.3.9)$$

行波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$可以按球谐函数展开为

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=l}^{l}4\pi\mathrm{i}^l\mathrm{Y}_{lm}^*(\theta_k,\varphi_k)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{J}_l(kr), \qquad (4.3.10)$$

其中 J_l 是球贝塞尔函数，θ_k 和 φ_k 是波矢 $\boldsymbol{k}$ 在球坐标中的方位角. 由(4.3.9)式可得

$$a_{lmE}(\boldsymbol{k})=4\pi\mathrm{i}^l\frac{\mathrm{J}_l(kR)\mathrm{Y}_{lm}^*(\theta_k,\varphi_k)}{u_{l,E}(R)}.$$

代入(4.3.7)式立刻得到糕模球内的解是

$$\varphi_{\boldsymbol{k},E}^{(i)}=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}4\pi\mathrm{i}^l\frac{\mathrm{J}_l(kR)}{u_{l,E}(R)}\mathrm{Y}_{lm}^*(\theta_k,\varphi_k)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)u_{l,E}(r). \qquad (4.3.11)$$

对于以 $\boldsymbol{R}_\mu$ 格点为中心的元胞，其糕模球内的解是将原点处元胞内糕模球中的解(4.3.11)式里面的 $\boldsymbol{r}$ 换成 $\boldsymbol{R}_\mu+\boldsymbol{r}$，并乘上一个相位因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\mu}$. (4.3.6)与(4.3.11)两式合起来就构成了一个波矢为 $\boldsymbol{k}$，能量为 E 的"缀加平面波"(APW). Slater 建议把待求的波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的布洛赫函数用这种波矢相差为倒格矢的一系列 APW 展开

$$\psi_{\boldsymbol{k},E}=\sum_m b_m\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_m,E}, \qquad (4.3.12)$$

其中 b_m 为待定系数. 为了得到本征值 $E(\boldsymbol{k})$，需要首先计算哈密顿量在 APW 表示中的矩阵元 $(H-E)_{mm'}\equiv\langle\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_m,E}|H-E|\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_{m'},E}\rangle$，然后解久期方程

$$\det\|(H-E)_{mm'}\|=0. \qquad (4.3.13)$$

(3) 矩阵元

在具体确定矩阵元 $(H-E)_{mm'}$ 时会遇到一个麻烦. 因为 H 中含有动能项，而(4.3.11)式中只保证了 $\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_{m'},E}$ 在糕模球面上连续，但其微商一般并不连续. 为解决这个问题，可以在糕模球面附近划出一个 $R-\varepsilon<r<R+\varepsilon$ 的薄壳，将此薄壳单独考虑，然后令 $\varepsilon\to0$. 利用格林定理可以将在薄壳内的矩阵元化成一个面积分

$$\lim_{\varepsilon\to0}\int_{R-\varepsilon<r<R+\varepsilon}\varphi_m^*(H-E)\varphi_{m'}\mathrm{d}^3r=\frac{-\hbar^2}{2m}\oint\!\!\!\oint_{r=R}\mathrm{d}S\left[\varphi_m^{(o)*}\frac{\partial}{\partial r}\varphi_{m'}^{(o)}-\varphi_m^{(i)*}\frac{\partial}{\partial r}\varphi_{m'}^{(i)}\right], \qquad (4.3.14)$$

其中 $\varphi_m\equiv\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_m,E}$. 进一步可以在整个元胞中计算矩阵元 $(H-E)_{mm'}$，

$$\int_\Omega\varphi_m^*(H-E)\varphi_{m'}\mathrm{d}^3r=\int_{o+i}\varphi_m^*(H-E)\varphi_m\mathrm{d}^3r - \frac{\hbar^2}{2m}\oint\!\!\!\oint\left[\varphi_m^{(o)*}\frac{\partial}{\partial r}\varphi_{m'}^{(o)}-\varphi_m^{(i)*}\frac{\partial}{\partial r}\varphi_{m'}^{(i)}\right]\mathrm{d}S. \qquad (4.3.15)$$

当 $r>R$ 时有 $H=\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2$，利用第一格林公式可以得到

$$-\int_{o}\varphi_m^*\ \nabla^2\varphi_{m'}\mathrm{d}^3r=\int_{o}\nabla\ \varphi_m^*\ \cdot\nabla\ \varphi_{m'}\mathrm{d}^3r+\oiint_{r=R}\mathrm{d}S\varphi_m^{(o)*}\ \frac{\partial}{\partial r}\varphi_{m'}^{(o)}. \quad (4.3.16)$$

将它代入(4.3.15)式，再利用 $r<R$ 时的关系式，$(H-E)\varphi_{m'}=0$，就可以得到

$$\int_{\Omega}\varphi_m^*(H-E)\varphi_{m'}\mathrm{d}^3r=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\int_{o}(\nabla\ \varphi_m^*\ \cdot\nabla\ \varphi_{m'}-E\varphi_m^*\varphi_{m'})\mathrm{d}^3r+\oiint_{r=R}\varphi_m^{(i)*}\ \frac{\partial\varphi_m^{(i)}}{\partial r}\mathrm{d}S\right]. \quad (4.3.17)$$

可以把(4.3.17)式中在球外的积分改写为在整个元胞内的积分减去球内积分

$$\int_{o}(\nabla\ \varphi_m^*\ \cdot\nabla\ \varphi_{m'}-E\varphi_m^*\varphi_{m'})\mathrm{d}^3r=\int_{\Omega}(\nabla\ \varphi_m^{(o)*}\ \cdot\nabla\ \varphi_{m'}^{(o)}-E\varphi_m^{(o)*}\varphi_{m'}^{(o)})\mathrm{d}^3r$$
$$-\int_{i}(\nabla\ \varphi_m^{(o)*}\ \cdot\nabla\ \varphi_{m'}^{(o)}-E\varphi_m^{(o)*}\varphi_{m'}^{(o)})\mathrm{d}^3r,$$

再将(4.3.10)和(4.3.11)两式代入(4.3.17)式作具体计算就得到

$$\begin{aligned}(H-E)_{mm'}=&\left(\frac{\hbar^2}{2m}\mid\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_m\mid^2-E\right)\Omega\delta_{mm'}\\&-4\pi R^2\left\{\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_m)\cdot(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_{m'})-E\right]\frac{\mathrm{J}_1(\mid\boldsymbol{B}_m-\boldsymbol{B}_{m'}\mid R)}{\mid\boldsymbol{B}_m-\boldsymbol{B}_{m'}\mid}\right.\\&-\sum_l(2l+1)\mathrm{P}_l(\cos\theta_{mm'})\mathrm{J}_l(\mid\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_m\mid R)\\&\left.\cdot\mathrm{J}_l(\mid\boldsymbol{k}+\boldsymbol{B}_{m'}\mid R)\ \frac{u'_{l,E}(R)}{u_{l,E}(R)}\right\},\end{aligned} \quad (4.3.18)$$

其中 $u'\equiv\mathrm{d}u/\mathrm{d}r$.

由以上结果可以看出，晶体里原子糕模势的作用是通过对数微商 u'/u 反映到矩阵元$(H-E)_{mm'}$中，从而影响电子能谱. 对数微商 u'/u 还可以用糕模势所造成的散射分波相移 δ_l 来表示，即

$$\frac{u'_{lE}(R)}{u_{lE}(R)}=\kappa\frac{[\mathrm{J}'_l(\kappa R)-\tan\delta_l\cdot\mathrm{N}_l(\kappa R)]}{[\mathrm{J}_l(\kappa R)-\tan\delta_l\cdot\mathrm{N}_l(\kappa R)]}, \quad (4.3.19)$$

其中 $\mathrm{N}_l(r)$是第二类贝塞尔函数，而

$$\kappa^2=E. \quad (4.3.20)$$

APW 方法作为一个实用的能带计算方法长期以来是很成功的，特别是对于复杂的过渡金属的计算. 当然，在实际工作中计算量是相当大的.

三、单电子格林函数方法(KKR 方法)

Korringa(1947)[9]，Kohn 和 Rostoker(1954)[10]先后在糕模势假设的基础上用数理物理中的格林函数方法来处理能带计算问题，这种方法称为 KKR 方法.

首先简单回顾第二章中讲到的单体问题中的格林函数方法. 如果厄米算符 H_0 有本征解 $|n\rangle$ 和本征值 E_n，

$$H_0 \mid n\rangle = E_n \mid n\rangle,$$

则与其对应的格林函数算符就是

$$G_E^{(0)} \equiv (E - H_0)^{-1} = \sum_n \frac{\mid n\rangle\langle n \mid}{E - E_n}. \tag{4.3.21}$$

用坐标表象 $\langle \boldsymbol{r}|n\rangle = \psi_n(\boldsymbol{r})$ 表示，则有

$$G_E^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \sum_n \frac{\psi_n(\boldsymbol{r})\psi_n^*(\boldsymbol{r}')}{E - E_n}. \tag{4.3.22}$$

在上述公式里参数 E 一般是一个复数. 利用格林函数可以解非齐次方程

$$(E - H_0) \mid \psi\rangle = \mid \phi\rangle, \tag{4.3.23}$$

其中 $|\phi\rangle$ 为已知函数，可以直接得出

$$\mid \psi\rangle = G_E^{(0)} \mid \phi\rangle. \tag{4.3.24}$$

现在结合糕模势的假设(4.3.5)式，取 $H_0 = p^2/(2m)$. 于是从(4.3.22)式可得

$$G_E^{(0)}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = \frac{1}{N\Omega}\sum_{k'} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{E - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}}, \tag{4.3.25}$$

其中 N 为晶体总的晶胞数，Ω 是一个晶胞的体积，$\boldsymbol{k}'$ 是未约化的波矢. 如果把它写成在第一布里渊区 Ω_{B} 中的约化波矢 $\boldsymbol{k}$ 与倒格矢 $\boldsymbol{B}_n$ 之和的形式就有

$$G_E^{(0)}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}\in\Omega_{\mathrm{B}}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'), \tag{4.3.26}$$

其中

$$g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \equiv \frac{1}{\Omega}\sum_n \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{B}_n\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{E - \frac{\hbar^2}{2m} \mid \boldsymbol{k} + \boldsymbol{B}_n \mid^2}.$$

显然 $g_{E,\boldsymbol{k}}$ 满足晶格格矢平移的对称性，

$$g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_\mu - \boldsymbol{r}') = g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'). \tag{4.3.27}$$

可以把以上的讨论用到解周期势场中的布洛赫函数，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\mathrm{L}}\right]\psi_{\boldsymbol{k}} = E\psi_{\boldsymbol{k}}. \tag{4.3.28}$$

如果把 $V_{\mathrm{L}}\psi_{\boldsymbol{k}}$ 看作非齐次项，由(4.3.24)式可得

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \int G_E^{(0)}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}')\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r'. \tag{4.3.29}$$

注意到 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}') = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')$，而 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')$ 和 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}')$ 具有晶格平移对称性，在(4.3.26)式的求和中只有波矢 $\boldsymbol{k}$ 对应的项在(4.3.29)式中有贡献. 利用这个结果，可以把(4.3.29)式改写成在一个元胞的积分，

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \int_\Omega \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}')\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r'. \tag{4.3.30}$$

如果对 $V_L(\boldsymbol{r}')$ 用(4.3.5)式的糕模势描述，那么只有在 $r'<R$ 的区域离子势 $V(\boldsymbol{r}')$ 方不为零. 再利用本征值方程

$$V\psi_k = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E\right)\psi_k,$$

就得出

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \int_{r'\leqslant R-\varepsilon} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 + E\right)\psi_k(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3r'. \quad (4.3.31)$$

用积分中的格林定理及 $g_{E,k}$ 的定义可得

$$\oiint_{r=R-\varepsilon}\left\{\psi_k(\boldsymbol{r}')\frac{\partial}{\partial r'}[e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')] - e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\frac{\partial}{\partial r'}\psi_k(\boldsymbol{r}')\right\}\mathrm{d}S = 0. \quad (4.3.32)$$

在糕模势球内，$r<R$，$\psi(\boldsymbol{r})$ 可按球谐函数展开，

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{l,m} C_{lm}u_{l,E}(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi), \quad (4.3.33)$$

其中 $u_{l,E}$ 是满足(4.3.8)式的径向波函数. 另一方面，可把乘积 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ 也用球谐函数展开，得到

$$\begin{aligned} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}g_{E,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = &\sum_{l,m}\sum_{l',m'}\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{Y}^*_{l'm'}(\theta',\varphi') \\ &\times[A_{lm,l'm'}(\boldsymbol{k},E)\mathrm{J}_l(\kappa r)\mathrm{J}_{l'}(\kappa r') + \kappa\delta_{ll'}\delta_{mm'}\mathrm{J}_l(\kappa r)\mathrm{N}_l(\kappa r')], \end{aligned} \quad (4.3.34)$$

其中 $\kappa^2=E$，$A_{lm,l'm'}(\boldsymbol{k},E)$ 是一个十分繁复的求和公式，在此不作详细的讨论. 但是可以看出，它只与晶格的结构有关，而与糕模势的具体形式 V_{MT} 没有关系，所以文献上通常把它称为"结构常数".

把(4.3.34)和(4.3.33)两式代入(4.3.32)式就得到决定系数 $C_{lm}(\boldsymbol{k},E)$ 的方程

$$\sum_{l',m'}[A_{lm,l'm'}(\mathrm{J}_{l'}L_{l'} - \mathrm{J}'_{l'}) + \kappa\delta_{ll'}\delta_{mm'}(\mathrm{N}_{l'}L_{l'} - \mathrm{N}'_{l'})](\mathrm{J}_lL_l - \mathrm{J}'_l)C_{l'm'}(\boldsymbol{k},E) = 0, \quad (4.3.35)$$

这里 J_l，$\mathrm{N}_{l'}$，$\mathrm{J}'_{l'}$，$\mathrm{N}'_{l'}$ 等都取在 $r=R$ 处的值，$f'\equiv \mathrm{d}f/\mathrm{d}r$，$L\equiv\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\Big|_{r=R}\right)\Big/u$ 是径向波函数在糕模球面上的对数微商.

把线性方程(4.3.35)式的行列式中每一行除以共同因子 $(\mathrm{J}_lL_l-\mathrm{J}'_l)$，而每列则除以共同因子 $(\mathrm{J}_{l'}L_{l'}-\mathrm{J}'_{l'})$. 这样(4.3.35)式就可以改写成

$$\sum_{l'm'}\left[A_{lm,l'm'} + \kappa\delta_{ll'}\delta_{mm'}\frac{\mathrm{N}_{l'}L_{l'} - \mathrm{N}'_{l'}}{\mathrm{J}_{l'}L_{l'} - \mathrm{J}'_{l'}}\right]\widetilde{C}_{l'm'}(\boldsymbol{k},E) = 0, \quad (4.3.36)$$

其中约化了的系数为 $\widetilde{C}_{l'm'}\equiv(\mathrm{J}_{l'}L_{l'}-\mathrm{J}'_{l'})C_{l'm'}$.

在量子力学的散射理论中，形式如(4.3.5)式的糕模势对角动量为 l 的分波所造成的相移满足下列关系，

$$\tan\delta_l(E) = \left(\frac{\mathrm{N}_l L_l - \mathrm{N}_l'}{\mathrm{J}_l L_l - \mathrm{J}_l'}\right)^{-1}. \tag{4.3.37}$$

因此，决定能谱 $E(\boldsymbol{k})$ 的久期方程可以写成

$$\det \| A_{lm,l'm'} + \kappa\delta_{ll'}\delta_{mm'}\cot\delta_l \| = 0, \tag{4.3.38}$$

在这里糕模势的特殊性对能谱的影响是通过它所造成的相移来体现.

联系到在量子力学中解决中心势场的散射问题所用的分波法，可以看出 KKR 方法的物理意义. 它所给出的布洛赫函数 $\psi_{E,k}$ 实际上是一种被各个原子的糕模势所"自洽散射"的行波，而其系数 $C_{lm}(\boldsymbol{k},E)$ 代表了在这种"自洽散射"条件下所定出的各分波的比例.

APW 方法与 KKR 方法都利用糕模势近似在糕模球内部选用原子波函数为基函数，它们的不同之处是在球外部平势区所选用的基函数，前者选用平面波，后者选用球面波，但是平面波与球面波也是可以互相表示的，因此这两种方法也可以互相变通.

四、线性糕模势轨道(LMTO)法

能带计算的关键是找出在某种表现形式下能谱久期方程中的矩阵元，从而求出解. 而从前面的讨论可见，KKR 方法的非对角矩阵元 $A_{lm,l'm'}$ 和 APW 法的矩阵元 $(H-E)_{mm'}$ 都是与待求的能量本征值 E 相关的量. 利用这些方法解久期方程来定能带的计算工作量就十分大. O. K. Andersen[11] 提出了一个大大节约工作量的"线性化"方法，是能带计算方法上的一个重要进展，称为线性糕模势轨道(LMTO)法. 在此简单介绍 LMTO 方法要点：

(1) 定义糕模势轨道(MTO)，

$$\chi_{lm}(E,\boldsymbol{r}) \equiv \mathrm{i}^l \mathrm{Y}_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})\chi_l(E,r), \tag{4.3.39}$$

其中

$$\chi_l(E,r) \equiv u_{l,E}(r_s) \times \begin{cases} \dfrac{u_{l,E}(r)}{u_{l,E}(r_s)} - \dfrac{L_l(E)+l+1}{2l+1}\left(\dfrac{r}{r_s}\right), & r \leqslant r_s; \\ \dfrac{l-L_l(E)}{2l+1}\left(\dfrac{r}{r_s}\right)^{-l-1}, & r \geqslant r_s, \end{cases} \tag{4.3.40}$$

这里 r_s 是 W-S 球半径. 在 LMTO 方法中，整个晶体被近似看成是由所有 W-S 球构成，而不同球之间的重叠和空隙都被忽略.

(2) 以 MTO 为基函数来展开布洛赫函数,

$$\psi_{k,E}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l,m} B_{lm}(\boldsymbol{k}) \sum_{\mu} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\mu} \chi_{lm}(E, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\mu), \tag{4.3.41}$$

代入薛定谔方程,并用糕模势(4.3.5)就可看出,ψ 成为本征函数的条件是径向函数 $u_{l,E}(r)$应当满足方程(4.3.8)式,而(4.3.40)式中不包含在 $u_l(E,r)$项里面的"尾"应该正好互相抵消.这就要求

$$\sum_{l,m} [S_{l'm',lm}(\boldsymbol{k}) - \delta_{ll'}\delta_{mm'}P_{l'}(E)]\chi_l(E, r_s)B_{lm}(\boldsymbol{k}) = 0, \tag{4.3.42}$$

其中

$$P_l(E) \equiv 2(2l+1)\frac{L_l(E)+l+1}{L_l(E)-l}, \tag{4.3.43}$$

$$S_{l'm',lm}(\boldsymbol{k}) = \sum_{R_\mu \neq 0} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\mu} S_{l'm',lm}(\boldsymbol{R}_\mu), \tag{4.3.44}$$

$$\begin{aligned} S_{l'm',lm}(\boldsymbol{R}) \equiv & 2(-1)^{m+1} \\ & \cdot \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)}{2l+2l'+1}\frac{(l+l'+m'-m)!(l+l'-m'+m)!}{(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!}\right]^{1/2} \\ & \times (4\pi)^{1/2}(-1)^{l+l'}\mathrm{Y}_{l+l',m'-m}(\hat{\boldsymbol{r}})\left(\frac{R}{r_s}\right)^{(-l-l'-1)}. \end{aligned} \tag{4.3.45}$$

可以证明,这里的 $S_{l'm',lm}(\boldsymbol{k})$就是 KKR 方法中的 $A_{l'm',lm}(\boldsymbol{k}, E=0)$,它被称为 LMTO 的结构常数,这种常数只与晶体结构相关而与布洛赫波的能量无关.而原子势的信息则全部则反映在对角元中的 $P_l(E)$因子里面,这是因为现在把不同的原子之间的散射关联用简单的 $E=0$ 的散射"尾"来近似地处理了.Andersen 论证,这种近似处理所带来的误差只在第三级,但其效益则十分明显.不但使计算量减小了两个量级,而且晶格结构的信息参量与原子特性的信息参量明白地分开了,便于"工厂化"成批计算和定性分析讨论.

§ 4.4　紧束缚近似(TBA)方法

一、原子轨道与重叠

以原子波函数为基础来描述固体电子结构的另一个方法是最早由布洛赫(1928)引用的原子轨道线性组合(LCAO)方法,适用于电子与原子势作用很强的情况,所以又称为紧束缚近似(TBA)方法.

这个方法的基本假定是晶体的波函数可以用中心位于各个格点的原子波函数 $u_i(\boldsymbol{r})$的线性组合来近似地描述,在这里

$$u_i(\boldsymbol{r}) = R_{il}(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta, \varphi), \tag{4.4.1}$$

$R_{il}(r)$是以原子所在格点为中心的总角动量为 l 的径向原子波函数.各个原子相同

的轨道按布洛赫定理组合成以波矢 $\boldsymbol{k}$ 为标志的晶体轨道函数

$$\phi_i(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mu} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\mu} u_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu). \tag{4.4.2}$$

晶体中电子哈密顿量的本征函数是能带标记为 n、波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的布洛赫函数 $\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$，它可以表示为这些晶体轨道函数的线性组合

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_i C_{ni}(\boldsymbol{k})\phi_i(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}). \tag{4.4.3}$$

联系到前面讲过的 Wannier 函数定义(3.6.29)式可以看出，可以通过(4.4.1)—(4.4.3)式用晶体轨道函数来表示 Wannier 函数

$$a_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu) = \sum_{i,\mu'} \frac{1}{\Omega_{\rm B}}\int_{\Omega_{\rm B}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{\mu'}-\boldsymbol{R}_\mu)} C_{ni}(\boldsymbol{k}) u_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{\mu'})\,d^3k. \tag{4.4.4}$$

当原子间距比原子波函数的广延程度要远许多时，在方程(4.4.4)式中可以只考虑求和时格点完全重合的项，即 $\mu=\mu'$ 项. 此时问题就会大大简化，这也就是“紧束缚”名称的由来.

但是当原子间距不是足够远时，不同格点的原子波函数并不像 Wannier 函数那样正交，为此要定义重叠积分

$$S_{ij}(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n) \equiv \langle i,n \mid j,m\rangle \equiv \int u_i^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)u_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\,d^3r. \tag{4.4.5}$$

显然相同格点的矩阵元满足正交关系

$$S_{ij}(0) = \delta_{ij}, \tag{4.4.6}$$

因为原子波函数 $u_i(\boldsymbol{r})$ 是单原子哈密顿量 $H_{\rm a}$ 的本征函数

$$H_{\rm a}u_i(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{p^2}{2m}+V_{\rm a}(\boldsymbol{r})\right]u_i(\boldsymbol{r}) = E_i^{(0)}u_i(\boldsymbol{r}), \tag{4.4.7}$$

所以中心在同一格点不同类型的原子波函数是互相正交的，但在一般情况下 $S_{ij}\neq 0$.

现在以晶体紧束缚函数 ϕ_i 为基函数来表示晶体哈密顿量的矩阵元

$$\begin{aligned} H_{ij}(\boldsymbol{k}) &\equiv \int \phi_i^*(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})H\phi_j(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\,d^3r \\ &= N^{-1}\sum_{\mu,\nu} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_\mu-\boldsymbol{R}_\nu)}\int u_i^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\nu)Hu(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)\,d^3r \\ &= \sum_\rho e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\rho}E_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho), \end{aligned} \tag{4.4.8}$$

其中

$$E_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho) \equiv \int u_i^*(\boldsymbol{r})Hu_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\rho)\,d^3r. \tag{4.4.9}$$

晶体轨道函数的重叠矩阵元是

$$S_{ij}(\boldsymbol{k}) \equiv \int \phi_i^*(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\,d^3r = \sum_\rho e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\rho}S_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho), \tag{4.4.10}$$

这里 $S_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho)$就是(4.4.5)式中的重叠积分.

把(4.4.3)式代入晶体的薛定谔方程,就得出决定展开系数 $C_{nj}(\boldsymbol{k})$的方程组

$$\sum_j H_{ij}C_{nj}(\boldsymbol{k}) = E_n(\boldsymbol{k})\sum_j S_{ij}(\boldsymbol{k})C_{nj}(\boldsymbol{k}), \tag{4.4.11}$$

其中的系数 E_{ij} 和 S_{ij} 需要根据具体的原子波函数和势的形式算出.考虑到晶体的点群对称性可以减少必须计算的 $E_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho)$和 $S_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho)$的数目.

例如,对于一个晶体常数为 a 的简单立方晶格,如果只考虑第一、二、三最近邻,即 $\boldsymbol{R}_\rho=\langle 100\rangle,\langle 110\rangle,\langle 111\rangle$的矩阵元,就可写

$$\begin{aligned} H_{ij}(\boldsymbol{k}) =& E_{ij}(0) + 2E_{ij}(a)[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a] \\ &+ 4E_{ij}(\sqrt{2}a)[\cos k_x a\cos k_y a + \cos k_y a\cos k_z a + \cos k_z a\cos k_x a] \\ &+ 8E_{ij}(\sqrt{3}a)\cos k_x a\cos k_y a\cos k_z a, \end{aligned} \tag{4.4.12}$$

对 $S_{ij}(\boldsymbol{k})$也有这样的具体表达式.

计算 $E_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho)$时,通常把 H 中的晶格势 $V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r})$写成单原子势 $V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r})$的叠加,也就是

$$V_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r}) = H - T = \sum_\mu V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu) = V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}) + V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\rho) + \sum_{\mu\neq 0,\rho} V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu), \tag{4.4.13}$$

其中 T 是动能.利用(4.4.7)和(4.4.9)两式,可以进一步写出 $E_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho)$

$$\begin{aligned} E_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho) =& E_i^{(0)}S_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho) + \int u_i^*(\boldsymbol{r})V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\rho)u_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\rho)\mathrm{d}^3 r \\ &+ \sum_{\mu\neq 0}\int u_i^*(\boldsymbol{r})V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)u_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\rho)\mathrm{d}^3 r, \end{aligned} \tag{4.4.14}$$

其中第一项中的 $S_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho)$和第二项都是二中心积分,而第三项则是三中心积分.在实际工作中,由于计算困难太大,三中心积分常常被略去.

如果做单能带近似,即考虑某能带 i 的布洛赫函数只由一种类型的 $u_i(\boldsymbol{r})$组成,则从(4.4.11)式就可以写出这能带的谱

$$E_i(\boldsymbol{k}) = \frac{H_{ii}(\boldsymbol{k})}{S_{ii}(\boldsymbol{k})} = E_i^{(0)} + \frac{\left[K_i + \sum_{\rho\neq 0} J_i(\boldsymbol{R}_\rho)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\rho}\right]}{\left[1 + \sum_{\rho\neq 0} S_i(\boldsymbol{R}_\rho)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\rho}\right]}, \tag{4.4.15}$$

其中

$$K_i = \int |u_i(\boldsymbol{r})|^2 \sum_{\mu\neq 0} V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)\mathrm{d}^3 r,$$

$$J_i(\boldsymbol{R}_\rho) = \int u_i^*(\boldsymbol{r})\sum_{\mu\neq 0} V_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu)u_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\rho)\mathrm{d}^3 \boldsymbol{r}.$$

这些修正项中 K_i 描述其他格点的原子势对中心原子波函数的影响,它相当于原子函数的晶体场效应,J_i 则为更复杂的重叠积分.粗略估计,K_i 中各项随 $1/|\boldsymbol{R}_\mu|$减

小，而 J_i 和 S_i 中的各项则按 $|\boldsymbol{R}_\mu|$ 的指数函数而减小. 因此可以近似地把(4.4.15)式展开为

$$E_i(\boldsymbol{k}) \approx E_i^{(0)} + K_i + \sum_{\rho\neq 0}[J_i(\boldsymbol{R}_\rho) - K_i S_i(\boldsymbol{R}_\rho)]e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\rho}, \tag{4.4.16}$$

可见能带的中心位置约为 $E_i^{(0)} + K_i$.

紧束缚近似法虽然早在 1928 年就已提出，但是很长一段时间受到多中心积分，特别是三中心积分困难的限制. 除了用于定性描述晶体电子态，在能带的数值计算中，它多用来配合别的方法作内插. 这是一种半经验的处理办法，首先在一些高对称点上靠别的能带论方法(例如 APW 等)较精确定出 $E_n(\boldsymbol{k})$，然后以此为基础，用拟合的办法求出 E_{ij} 和 S_{ij} 的经验值，再代入(4.4.11)式推广到一般的 $\boldsymbol{k}$ 上去.

二、回避三中心积分

Lafon 和 Lin[12] 提出了一个避开三中心积分的办法，把 E_{ij} 分成包含动能和势能的两个部分

$$E_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho) = T_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho) + V_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho), \tag{4.4.17}$$

$$T_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho) = \int u_i^*(\boldsymbol{r})\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\right]u_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\rho)\mathrm{d}^3 r, \tag{4.4.18}$$

$$V_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho) = \sum_m V_L(\boldsymbol{B}_m)\int u_i^*(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{B}_m\cdot\boldsymbol{r}}u_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\rho)\mathrm{d}^3 r, \tag{4.4.19}$$

其中 $\boldsymbol{B}_m$ 是倒格矢，$V_L(\boldsymbol{B}_m)$ 是 $V_L(\boldsymbol{r})$ 的傅氏系数

$$V_L(\boldsymbol{r}) = \sum_m V_L(\boldsymbol{B}_m)e^{i\boldsymbol{B}_m\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{4.4.20}$$

这样计算 $E_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho)$ 需要的 $T_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho)$ 和 $V_{ij}(\boldsymbol{R}_\rho)$ 两式都是二中心积分，而晶格势傅氏系数 $V_L(\boldsymbol{B}_m)$ 与电荷密度的傅氏系数 $\rho(\boldsymbol{B}_m)$ 之间以泊松方程联系，用原子单位制表示为

$$V_L(\boldsymbol{B}_m) = \frac{-8\pi}{|\boldsymbol{B}_m|^2}\rho(\boldsymbol{B}_m). \tag{4.4.21}$$

由于避免了三中心积分，并且电子计算机的容量和速度迅速提高，20 世纪 70 年代以后用紧束缚近似法来作能带计算取得了很大的成功.

三、原子轨道的正交问题

紧束缚近似法的一个优点是固体波函数与原子波函数的联系清楚直观，便于进行“积木式”的分析计算. 然而不同原子的轨道之间不是完全正交的. 这也带来一些麻烦，使能谱久期方程(4.4.11)式的形式为

$$\det|H_{\alpha\beta} - ES_{\alpha\beta}| = 0, \tag{4.4.22}$$

而不是通常情况下以正交的函数集为基时的一般形式

$$\det \mid H_{\alpha\beta} - E\delta_{\alpha\beta} \mid = 0. \tag{4.4.23}$$

P. W. Anderson[13]指出，以原子波函数 u_i 为基，也有可能得到如(4.4.23)形式的久期方程，下面简介其论证：

为讨论简便，在此以单能带情况为例. 用$|\psi\rangle$表示待求的布洛赫函数，V_α 表示原子 α 的势，这样薛定谔方程可写为

$$H \mid \psi\rangle = \left(T + \sum_\alpha V_\alpha\right) \mid \psi\rangle = E \mid \psi\rangle. \tag{4.4.24}$$

Anderson 提出一个定义原子 α 的局域轨道$|\alpha\rangle$的方程

$$\left[T + V_\alpha + \sum_{\beta\neq\alpha}(V_\beta - \mid \beta\rangle\langle\beta \mid V_\beta)\right] \mid \alpha\rangle = E_\alpha \mid \alpha\rangle. \tag{4.4.25}$$

假设已经解得$\{|\alpha\rangle\}$，则可以它们为基来展开布洛赫函数$|\psi\rangle$

$$\mid \psi\rangle = \sum_\beta a_\beta \mid \beta\rangle. \tag{4.4.26}$$

把(4.4.25)式重排可得

$$\left(T + \sum_\alpha V_\alpha\right) \mid \beta\rangle = E_\beta \mid \beta\rangle + \sum_{\alpha\neq\beta}\langle\alpha \mid V_\alpha \mid \beta\rangle \mid \alpha\rangle. \tag{4.4.27}$$

将(4.4.26)和(4.4.27)两式代入(4.4.24)式，得到

$$\sum_\alpha\left[\sum_\beta(E_\beta - E)\delta_{\alpha\beta}a_\beta + \sum_{\beta\neq\alpha}\langle\alpha \mid V_\alpha \mid \beta\rangle a_\beta\right] \mid \alpha\rangle = 0. \tag{4.4.28}$$

因为$|\alpha\rangle$是不同的原子轨道，所以(4.4.28)式中方括号中的各项之和均为零，于是可以得到确定 a_β 所需的线性方程组

$$\sum_\beta[(E_\beta - E)\delta_{\alpha\beta} + \langle\alpha \mid V_\alpha \mid \beta\rangle(1 - \delta_{\alpha\beta})]a_\beta = 0. \tag{4.4.29}$$

显然，a_β 有非平庸解的条件是

$$\det \mid (E_\beta - E)\delta_{\alpha\beta} + \langle\alpha \mid V_\alpha \mid \beta\rangle(1 - \delta_{\alpha\beta}) \mid. \tag{4.4.30}$$

如果定义矩阵 H'，

$$H'_{\alpha\beta} = E_\alpha\delta_{\alpha\beta} + \langle\alpha \mid V_\alpha \mid \beta\rangle(1 - \delta_{\alpha\beta}), \tag{4.4.31}$$

则可以把(4.4.30)式写成

$$\det \mid H'_{\alpha\beta} - E\delta_{\alpha\beta} \mid = 0. \tag{4.4.32}$$

这就是通常的以正交函数集为基时的(4.4.23)形式，而且其中只含二中心积分.

Anderson 把(4.4.25)式中左边的最后一项称为“化学赝势”，

$$V_{\mathrm{ps},\beta} \mid \alpha\rangle \equiv (V_\beta - \mid \beta\rangle\langle\beta \mid V_\beta) \mid \alpha\rangle. \tag{4.4.33}$$

这是因为它的形式和前面讲的赝势很像，但是它来自于扣除与邻近原子波函数交叠后的原子势，所以叫做“化学赝势”. 正像在原子赝势中，原子势在很大程度上被“正交排斥势”$\hat{V}_R$ 所抵消一样，在化学赝势中近邻原子产生的势 V_β 在很大程度上被$-|\beta\rangle\langle\beta|V_\beta$ 所抵消. 这个道理是易于理解的，因为如果$\{|\beta_n\rangle\}$是一个完备基的

话，应有

$$V_\beta - \sum_n |\beta_n\rangle\langle\beta_n| V_\beta = 0. \tag{4.4.34}$$

化学赝势的高度相消性使解(4.4.25)式实际可行，并且从中也可以找到适用的近似原子轨道.

§4.5 自洽势场

晶格势场 $V_L(\boldsymbol{r})$ 的选择与确定是能带计算中的一个核心问题. 对势场的贡献有三个来源：原子核、闭壳内层电子、外层电子. 对于前两者比较容易做出准确的处理，可以选用点电荷库仑势，或类原子内层波函数产生的势，这在前几节已经讲过. 但是考虑外层电子对势场的贡献就比较复杂了，因为外层电子可以在整个晶体巡游，而其波函数的具体形式本身就是要解的问题. Wigner 和 Seitz 曾经对金属中外层电子对 $V_L(\boldsymbol{r})$ 的贡献作过一个粗略的近似：当一个价电子正处在元胞中时，别的价电子就不在此元胞，但一般情况下，平均每个元胞内有一个以上价电子，只靠这粗略考虑就不解决问题了. 可以按照在 §1.3 中处理凝聚模型的思路来自洽地考虑外层电子对电势场的影响.

这里和 §1.3 的很大区别在于把均匀分布的正电荷换成了在各格点上的原子核与封闭的内电子壳层. 可以用迭代的方法求 $V_L(\boldsymbol{r})$，其流程如图 4.5.1 所示. 首先给 $V_L(\boldsymbol{r})$ 附一个初值，再解出外层电子的波函数以及密度分布，然后利用它们反回来计算 $V_L(\boldsymbol{r})$，如此循环往复直到找到自洽解. 在这一节里，主要介绍如何由试解出的 $\psi_{i,k}$ 定出下一次迭代的 $V_L(\boldsymbol{r})$ 中价电子应有的贡献问题.

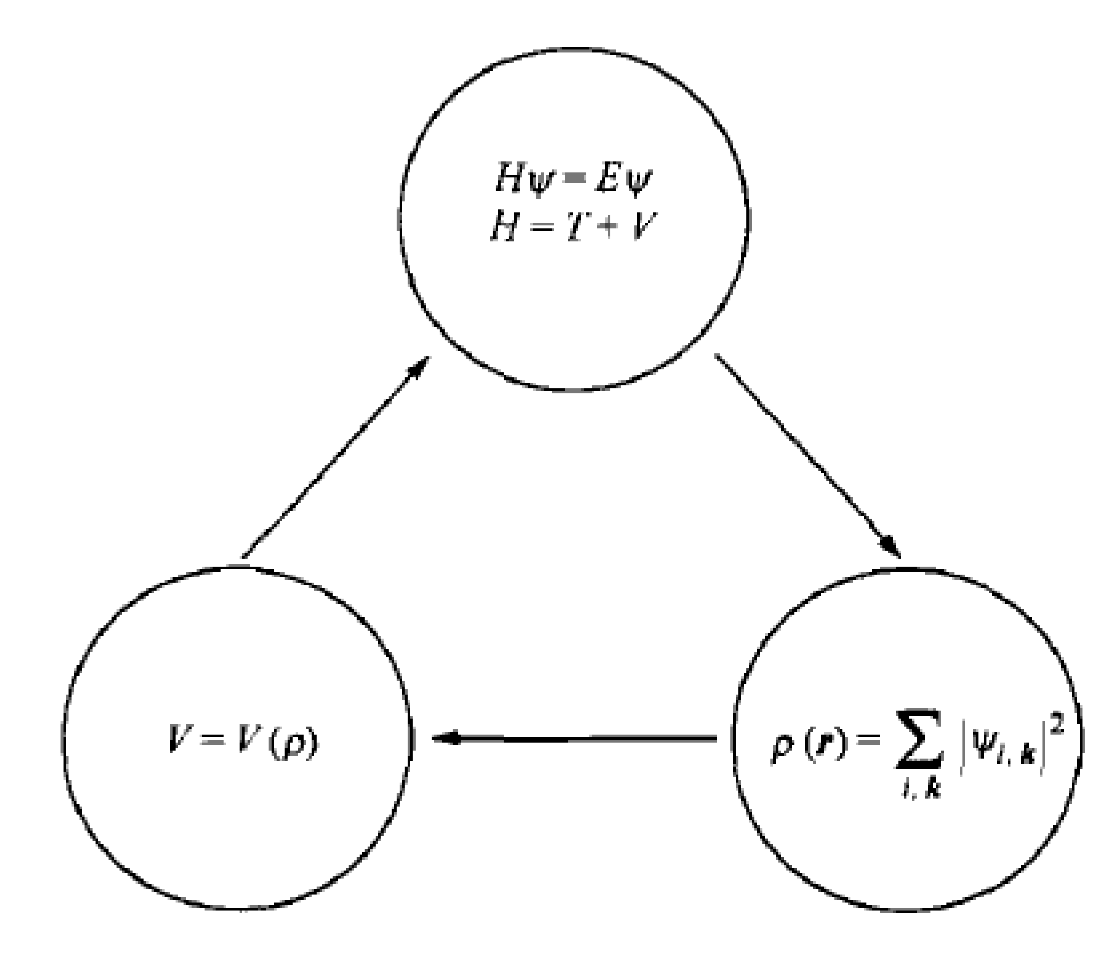


图 4.5.1 自洽步骤示意

Slater(1951)[14] 提出了一个近似的考虑方法，把其他价电子对 $V_L(\boldsymbol{r})$ 的贡献分

成两项.一项是平均库仑势,可以从 $\psi_{i,k}$ 求出电子密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$,再利用库仑定律得到.另一项是交换势,可以用一个假设的近似公式来描述.用 $V_{ex}(\sigma,\boldsymbol{r})$ 来表示其他价电子对处于 $\boldsymbol{r}$、自旋为 σ 的电子的交换势贡献,它可以近似地用密度分布来表示

$$V_{ext}(\sigma,\boldsymbol{r}) = -6\alpha\left[\frac{3}{4}\rho_\sigma(\boldsymbol{r})\right]^{\frac{1}{3}}, \tag{4.5.1}$$

其中 ρ_σ 是自旋为 σ 的价电子密度.如果不同自旋的电子密度不同(磁有序),则 V_{ex} 对不同的 σ 也不同.系数 α 是一个数值因子,Slater 取它为 1,但是也有取 2/3 或取某个介于 1 与 2/3 之间的值.形式如(4.5.1)式的势,文献上称为 Slater 交换势.

Kohn 和 Sham(1965)[15]用密度泛函论证了(4.5.1)式的合理性.他们认为整个系统的基态能量是电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的泛函,可以写作

$$E = \int V_{ext}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r + \frac{1}{2}\iint \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r\mathrm{d}^3 r' + G[\rho(\boldsymbol{r})], \tag{4.5.2}$$

这里用了原子单位,上式第一项是加到这个多电子系统上的外势能;第二项是电子间的静电库仑作用;第三项是其他贡献,包括动能、交换能、相关能等,它是电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的泛函.

如果 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的空间变化缓变,可以近似地认为动能、交换能、相关能都是局域电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的函数

$$G[\rho(\boldsymbol{r})] \approx \int \rho(\boldsymbol{r})E_k[\rho(\boldsymbol{r})]\mathrm{d}^3 r + \int E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r, \tag{4.5.3}$$

其中第一项是动能,在托马斯-费米近似下为

$$E_k[\rho(\boldsymbol{r})] = \frac{3}{5}E_F[\rho(\boldsymbol{r})] = -\frac{3}{10}[3\pi^2\rho(\boldsymbol{r})]^{\frac{2}{3}}, \tag{4.5.4}$$

而 $E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]$ 是密度为 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的均匀电子气中每个电子的平均交换能和相关能.

在电子总量守恒

$$\int \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r = \text{const.} \tag{4.5.5}$$

的条件下将(4.5.2)式求变分,就得到

$$\int\left[\Phi(\boldsymbol{r}) + \mu_{xc}(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta T_s}{\delta\rho}\right]\delta\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r = 0, \tag{4.5.6}$$

其中

$$\begin{cases} T_s = \rho(\boldsymbol{r})\bar{E}_k, \\ \Phi(\boldsymbol{r}) = V_{ext}(\rho) + \int \dfrac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}^3 r', \\ \mu_{xc} = \dfrac{\partial}{\partial\rho}[\rho(\boldsymbol{r})E_{xc}(\boldsymbol{r})]. \end{cases} \tag{4.5.7}$$

如果认为 $\Phi(\boldsymbol{r})+\mu_{xc}(\boldsymbol{r})$ 是单电子态问题中的自洽场，就可由 Kohn-Sham 方程

$$[-\nabla^2+\Phi(\boldsymbol{r})+\mu_{xc}(\boldsymbol{r})]\psi_i=E_i\psi_i \tag{4.5.8}$$

来求单电子的本征态，再由方程

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}^{N}|\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{4.5.9}$$

来定密度.

当然这样做并不是很严格的，因为虽然 $\delta\rho$ 与 $\delta\psi$ 有关系，但(4.5.6)式是对 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的变分而不是对单电子波函数 ψ 的变分. 姑且承认(4.5.8)式，把 E_{xc} 用(1.3.11)式的结果代入，可以从(4.5.7)式得到

$$\mu_{xc}=\frac{\partial}{\partial\rho}\left[-\frac{3}{2\pi}\rho(3\pi^2\rho)^{1/3}\right]=-\frac{2}{\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3}. \tag{4.5.10}$$

与 Slater 交换势(4.5.1)式相比较，这相当于把系数 α 取为 2/3.

§4.6　关联效应及 Hubbard 模型

一、Hubbard 模型

在密度泛函基础上的自洽势方法是将外层电子之间的相互作用当作一种平均效应来处理. 这种处理对于宽能带的固体系统是可行的，但是在窄能带的系统中电子之间的相关能与带宽相比很大，自洽势方法就不适用了. Hubbard(1963)[16]提出了一个建立在 Wannier 表象上考虑窄带系统中电子间关联效应的模型，就是著名的 Hubbard 模型.

有相互作用的多电子系统哈密顿量在 Wannier 表象中的二次量子化表示就是

$$H=\sum_{n,\mu,\nu,\sigma}\varepsilon_n(\boldsymbol{R}_\mu-\boldsymbol{R}_\nu)c^+_{n\mu\sigma}c_{n\nu\sigma}+\frac{1}{2}\sum_{\substack{\mu,\nu\\ \rho,\tau}}\sum_{\sigma,\sigma'}\sum_{\substack{i,j\\ l,n}}V_{ijln}(\boldsymbol{R}_\mu,\boldsymbol{R}_\nu,\boldsymbol{R}_\rho,\boldsymbol{R}_\tau)c^+_{i\mu\sigma}c^+_{j\nu\sigma'}c_{n\tau\sigma'}c_{l\rho\sigma}, \tag{4.6.1}$$

其中 c 是电子湮没算符，μ,ν,ρ,τ 是格点标号，σ 是自旋标记，i,j,l,n 是能带标号，

$$\varepsilon_n(\boldsymbol{R}_\rho)\equiv\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int E_n(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\rho}d^3k, \tag{4.6.2}$$

库仑势的矩阵元为

$$V_{ijln}(\boldsymbol{R}_\mu,\boldsymbol{R}_\nu,\boldsymbol{R}_\rho,\boldsymbol{R}_\tau)\equiv\int a_i^*(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_\mu)a_j^*(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_\nu)\frac{e^2}{r_{12}}a_n(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_\tau)a_l(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_\rho)d^3r_1d^3r_2. \tag{4.6.3}$$

一般来说，库仑作用的矩阵元 V_{ijln} 对于能带标记有非对角项，因为库仑相互作用可

能引起电子在带间跃迁. 要完全详细地计算它是比较困难的,因此 Hubbard 提出了如下的简化近似:

(i) 只有格点标记完全相同的 V 矩阵元才不为零,这就意味着电子间的库仑势受到了强烈的屏蔽,只在同一格点范围内起作用.

(ii) 单带近似,有库仑相互作用的电子都在一个能带内,用数学语言表达为

$$V_{ijln}(\boldsymbol{R}_\mu,\boldsymbol{R}_\nu,\boldsymbol{R}_\rho,\boldsymbol{R}_\tau)=\begin{cases}V_0, \\ 0\end{cases}\quad(i=j=l=n,\mu=\nu=\rho=\tau),\tag{4.6.4}$$

于是(4.6.1)式就简化成了

$$H=\sum_{\mu,\nu,\sigma}\varepsilon(\boldsymbol{R}_\mu-\boldsymbol{R}_\nu)c_{\mu\sigma}^+c_{\nu\sigma}+\frac{1}{2}V_0\sum_{\mu\sigma}n_{\mu\sigma}n_{\mu,-\sigma},\tag{4.6.5}$$

这就是文献中常说到的 Hubbard 模型,有时也常把 $\varepsilon(\boldsymbol{R}_\mu-\boldsymbol{R}_\nu)$ 标为 $t_{\mu\nu}$,V_0 标为 U_0.

可以利用在§3.6讲到过的 Wannier 表象与布洛赫表象之间的变换关系

$$c_{\mu\sigma}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{k}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\mu}c_{k\sigma},\tag{4.6.6}$$

其中 N 是总的格点数. 把 Hubbard 模型的哈密顿量变换到布洛赫表象中,就有

$$H=\sum_{k,\sigma}\varepsilon(\boldsymbol{k})c_{k\sigma}^+c_{k\sigma}+\frac{V_0}{N}\sum_{k,p,q}c_{k\uparrow}^+c_{p\downarrow}^+c_{q\downarrow}c_{k+p-q\uparrow}.\tag{4.6.7}$$

二、巡游电子铁磁性

公式(4.6.7)与 Slater(1936)[17]及 Stoner(1938)[18]讨论金属中的巡回电子铁磁有序时对多电子系统哈密顿量所作的近似相似. 在这种情况一般它称为 Stoner 哈密顿量,突出地反映了自旋相反的电子之间的库仑斥能. 因此在一定的条件下,巡游电子将倾向于采取相同的自旋以降低系统的能量.

利用§1.4中的微扰方法把相互作用进行微扰,可以得到非铁磁基态的能量为

$$E_g=E_0+\frac{V_0}{N}\sum_{p,q<k_F}\left\{1+\frac{V_0}{N}\sum_{k}\frac{(1-n_k)(1-n_{p+q-k})}{\varepsilon(\boldsymbol{p})+\varepsilon(\boldsymbol{q})-\varepsilon(\boldsymbol{k})-\varepsilon(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})}+\cdots\right\},\tag{4.6.8}$$

其中 E_0 为基态的非微扰能量. 上式中的级数求和可以简化表示为

$$t=V_0+V_0\Gamma V_0+V_0\Gamma V_0\Gamma V_0+\cdots=V_0(1-\Gamma V_0)^{-1},\tag{4.6.9}$$

其中

$$\Gamma(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})=\frac{1}{N}\sum_{k}\frac{(1-n_k)(1-n_{p+q-k})}{\varepsilon(\boldsymbol{p})+\varepsilon(\boldsymbol{q})-\varepsilon(\boldsymbol{k})-\varepsilon(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})}.\tag{4.6.10}$$

因为 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}$ 两个波矢对应的能量都在费米能以上,往往有 $\varepsilon(\boldsymbol{k})\gg\varepsilon(\boldsymbol{p})$,

$\varepsilon(\boldsymbol{k})\gg\varepsilon(\boldsymbol{q})$，只考虑较大的波矢 $\boldsymbol{k}$ 则可以近似假设

$$\Gamma(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})\approx-\frac{1}{2}I(\mu),\tag{4.6.11}$$

其中

$$I(\mu)=\frac{1}{N}\sum_{k}\frac{1-n_k}{\varepsilon(\boldsymbol{k})}=\int_{\mu}N(E)\frac{\mathrm{d}E}{E},\tag{4.6.12}$$

其中 $N(E)$是单电子态密度，μ 是费米能(带底能量取为零). 于是可以近似得到

$$E_g=E_0+\frac{N\rho_0^2t}{4},\quad t\approx\frac{V_0}{1+\frac{1}{2}I(\mu)V_0},\tag{4.6.13}$$

其中 ρ_0 是平均在每个格点上的电子数.

以上考虑的是非铁磁基态的能量. 如果电子自旋取向出现了对称性破缺，假设发生在 z 方向，也就是说在每个格点上自旋向上的平均电子数 $\rho_\uparrow$ 和自旋向下的平均电子数 $\rho_\downarrow$ 不同，即

$$\rho_\uparrow+\rho_\downarrow=\rho_0,\quad\rho_\uparrow-\rho_\downarrow=\rho_0\zeta,\quad 0\leqslant\zeta\leqslant 1,\tag{4.6.14}$$

则基态的能量应改写为

$$E_g(\zeta)=E_0(\zeta)+Nt\rho_\uparrow\rho_\downarrow=E_0(\zeta)+N\left(\frac{t\rho_0^2}{4}\right)(1-\zeta^2),\tag{4.6.15}$$

其中 $E_0(\zeta)$是铁磁基态的非微扰能量.

对于非铁磁态，费米能与总电子数的关系是

$$2\int_0^{\mu}N(E)\mathrm{d}E=\rho_0;\tag{4.6.16}$$

对于铁磁态，把自旋向上和向下的电子费米能标为 μ_+ 和 μ_-，则有

$$\int_0^{\mu_\pm}N(E)\mathrm{d}E=\left(\frac{\rho_0}{2}\right)(1\pm\zeta).\tag{4.6.16$'$}$$

如果铁磁态的磁矩不大，$\zeta\ll 1$，由以上两式准确到 ζ 的第二级有

$$\mu_\pm-\mu\approx\pm\frac{\rho_0\zeta}{2N(\mu_0)}-\frac{\rho_0^2\zeta^2N'(\mu)}{8N^3(\mu)}.\tag{4.6.17}$$

利用这些关系式就可以计算铁磁态中的 $E_0(\zeta)$，

$$E_0(\zeta)=\int_0^{\mu^+}EN(E)\mathrm{d}E+\int_0^{\mu^-}EN(E)\mathrm{d}E=E_0(0)+\frac{N\rho_0^2\zeta^2}{4N(\mu)}.\tag{4.6.18}$$

代入(4.6.15)式便得到铁磁态的基态能量

$$E_g(\zeta)=E_0(0)+\frac{Nt\rho_0^2}{4}+\frac{N\rho_0^2\zeta^2}{4}\left[\frac{1}{N(\mu)}-t\right]=E_g(0)+\frac{N\rho_0^2\zeta^2}{4}\left[\frac{1}{N(\mu)}-t\right].\tag{4.6.19}$$

显然，铁磁态是系统的基态的条件是 $E_g(\zeta)<E_g(0)$，即态密度满足

$$tN(\mu)>1.\tag{4.6.20}$$

三、反铁磁绝缘体与 t-J 模型

这里为了便于讨论，只考虑 Hubbard 模型中最近邻格点之间存在有电子跳跃项，并且整个晶格能分为两套亚晶格，每套亚晶格的任意一个格点只与另外一套亚晶格的格点为最近邻. 在温度较低的情况下，当能带的填充率为半满时，系统会出现反铁磁序，又称为奈尔(Néel)有序. 在反铁磁态单电子的激发存在有能隙，是绝缘体.

下面讨论反铁磁序形成的原因. 根据(4.6.5)式 Hubbard 模型哈密顿量可写为

$$H=-\sum_{\langle ij\rangle,\sigma}t(c_{i\sigma}^{+}c_{j\sigma}+c_{j\sigma}^{+}c_{i\sigma})+V_0\sum_{i}n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}, \tag{4.6.21}$$

其中$\langle ij\rangle$表示格点 i 和 j 为最近邻. 在半满时，平均每个格点上有一个电子. 如果有一个格点上有两个电子，则它们之间有排斥作用，造成系统能量增加. 为了避免这种情况，就可能出现反铁磁序，每个格点上只有一个电子而且相邻格点上的电子自旋相反，这样既避免了电子间的排斥势又不禁止电子通过在格点间的跳跃来降低能量.

作为一个具体例子，考虑最简单的正方体晶格，晶格常数为 a. 反铁磁序破坏了系统原来具有的晶格周期性，但是在两套亚晶格上系统仍然具有周期性，只是亚晶格的晶格常数为$\sqrt{2}a$，如图 4.6.1 所示. 亚晶格的最小非零倒格子波矢为($\pm\pi/a$, $\pm\pi/a$, $\pm\pi/a$). 由此可见，反铁磁性使得系统的有效晶胞体积扩大了一倍，而布里渊区的体积缩小了一半.

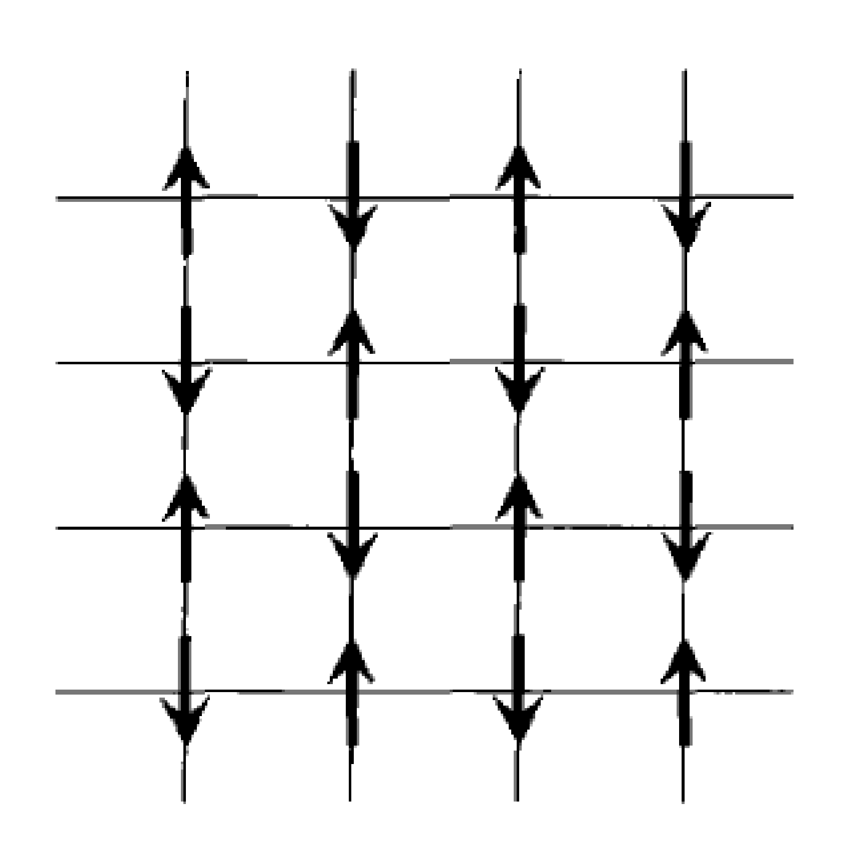


图 4.6.1 反铁磁序示意

假设在铁磁态，电子自旋排列在 z 方向，在亚晶格 A 上满足$\langle n_{i\uparrow}-n_{i\downarrow}\rangle=M$，在 B 上满足$\langle n_{i\uparrow}-n_{i\downarrow}\rangle=-M$，而平均每个格点上的电子数为$\langle n_{i\uparrow}+n_{i\downarrow}\rangle=1$. 在平均场近似下可将哈密顿量(4.6.21)式中的排斥项分解为

$$V_0\sum_{i}n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}=\frac{V_0}{4}\sum_{i}[(n_{i\uparrow}+n_{i\downarrow})^2-(n_{i\uparrow}-n_{i\downarrow})^2]$$

$$\approx\frac{V_0}{4}\sum_i[2(n_{i\uparrow}+n_{i\downarrow})-1]-\frac{V_0}{4}\sum_i[2(n_{i\uparrow}-n_{i\downarrow})\langle n_{i\uparrow}-n_{i\downarrow}\rangle-M^2]$$

$$=\frac{V_0}{2}\sum_{i\in A}[n_{i\uparrow}(1-M)+n_{i\downarrow}(1+M)]$$

$$+\frac{V_0}{2}\sum_{i\in B}[n_{i\uparrow}(1+M)+n_{i\downarrow}(1-M)]+\frac{N}{4}V_0(1-M^2).$$

这样在平均场近似下系统的哈密顿量为

$$H'=\frac{N}{4}V_0(1-M^2)+\sum_{k,\sigma}\varepsilon(\boldsymbol{k})(a_{k\sigma}^+b_{k\sigma}+b_{k\sigma}^+a_{k\sigma}),$$
$$+\frac{V_0}{2}\sum_{k}[(1-M)(a_{k\uparrow}^+a_{k\uparrow}+b_{k\downarrow}^+b_{k\downarrow})+(1+M)(a_{k\downarrow}^+a_{k\downarrow}+b_{k\uparrow}^+b_{k\uparrow})],\tag{4.6.22}$$

其中对 $\boldsymbol{k}$ 的求和限制在缩小了的布里渊区内，$\varepsilon(\boldsymbol{k})=-2t(\cos k_xa+\cos k_ya+\cos k_za)$是正方体晶格系统的能带，$a_{k\sigma}$和 $b_{k\sigma}$分别是亚晶格 A 和 B 上的场算符.

可以采用正则变换将平均场哈密顿量(4.6.22)对角化，定义准粒子场算符

$$\alpha_{k\uparrow}\equiv u_ka_{k\uparrow}+v_kb_{k\uparrow},\quad \alpha_{k\downarrow}\equiv u_kb_{k\downarrow}+v_ka_{k\downarrow},$$
$$\beta_{k\uparrow}\equiv u_kb_{k\uparrow}-v_ka_{k\uparrow},\quad \beta_{k\downarrow}\equiv u_ka_{k\downarrow}-v_kb_{k\downarrow},$$

其中的变换系数为

$$u_k^2=\frac{1}{2}\left(1+\frac{MV_0}{2E_k}\right),\quad v_k^2=\frac{1}{2}\left(1-\frac{MV_0}{2E_k}\right),\quad E_k\equiv\sqrt{\varepsilon^2(\boldsymbol{k})+\frac{1}{4}V_0^2M^2},$$

这样平均场哈密顿量(4.6.22)就化为

$$H'=\frac{N}{4}V_0(1-M^2)+\sum_{k,\sigma}\left[\left(\frac{V_0}{2}-E_k\right)\alpha_{k\sigma}^+\alpha_{k\sigma}+\left(\frac{V_0}{2}+E_k\right)\beta_{k\sigma}^+\beta_{k\sigma}\right].\tag{4.6.23}$$

可以看出，当反铁磁性出现时，$M\neq0$，除了上面提到的布里渊区变小以外，原来的能带 $\varepsilon(\boldsymbol{k})$劈裂成两条新能带$\pm E_k$，两条带的带隙为 MV_0. 在基态，所有的 α 准粒子态被占据而能量更高的β 准粒子态全是空的，这样总的填充率保持为半满，系统变成了绝缘体. 这类由于电子之间的相互作用而导致带隙，所形成的绝缘体被成为莫特(Mott)绝缘体. 二维反铁磁绝缘体与不掺杂的高温超导体的低温性质是一致的.

在基态 M 的大小可以用自洽条件得到，

$$M=\frac{2}{N}\sum_k\langle a_{k\uparrow}^+a_{k\uparrow}-a_{k\downarrow}^+a_{k\downarrow}\rangle=\frac{2}{N}\sum_k(u_k^2-v_k^2)=\frac{2}{N}\sum_k\frac{MV_0}{2E_k},$$

即

$$1=\frac{2}{N}\sum_k\frac{V_0}{\sqrt{4\varepsilon^2(\boldsymbol{k})+V_0^2M^2}}.\tag{4.6.24}$$

可以看出如果 $M=0$，则(4.6.24)式右侧的求和在 $\varepsilon(\boldsymbol{k})=0$ 处发散. 所以无论排斥

势 V_0 有多小，总有解 $M\neq 0$. 同时从(4.6.24)式可以得到不等式

$$1<\frac{2}{N}\sum_k\frac{V_0}{\sqrt{V_0^2M^2}}=\frac{1}{M},$$

所以在反铁磁态，电子自旋分量的平均大小 $\langle|S_{iz}|\rangle=\frac{M}{2}<\frac{1}{2}$，比自旋分量的最大值要小，表明在基态电子的自旋排列有涨落.

可以进一步计算自旋关联函数，从而得到在反铁磁态有自旋波这种集体激发模式，这将在第七章详细介绍. 需要指出的是，虽然平均场理论可以推广到非半满的情况，看起来依然有反铁磁基态，但是此时自旋波的频率为虚数，表明反铁磁态是不稳定的. Hubbard 模型非半满时的性质至今仍然是强关联凝聚态理论研究的课题.

下面集中讨论强相互作用的情况. 此时，可以将相互作用项作为非微扰项，而把能带项当作微扰项来处理，

$$H=H_0+\delta H,\quad H_0=V_0\sum_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow},\quad \delta H=-\sum_{\langle ij\rangle,\sigma}t(c_{i\sigma}^+c_{j\sigma}+c_{j\sigma}^+c_{i\sigma}).\tag{4.6.25}$$

在填充率小于半满时，为了避免强相互作用，在能量较低的态中每一个格点上同时出现两个电子的概率非常低. 在非微扰的基态 $|\psi_0\rangle$ 每个格点上最多只有一个电子，由于电子有自旋自由度，$|\psi_0\rangle$ 的数目大于 1，或者说非微扰的基态是简并的. 由于在非微扰的基态没有相互作用，基态的零级微扰能量为零，$E_0^{(0)}=0$.

利用微扰理论，可以得到基态的一级微扰能量为

$$E_0^{(1)}=\langle\psi_0\mid\delta H\mid\psi_0\rangle.\tag{4.6.26}$$

当填充率为半满时，电子在任何一对最近邻格点间的跳跃都会使系统从 $|\psi_0\rangle$ 跃迁到非微扰的激发态，所以 $E_0^{(1)}=0$. 当填充率小于半满时，δH 在由 $|\psi_0\rangle$ 构成的空间是一个非零的矩阵，这时可以利用简并微扰理论来处理.

基态二级微扰的能量为

$$E_0^{(2)}=\sum_n\frac{\langle\psi_0\mid\delta H\mid\psi_n\rangle\langle\psi_n\mid\delta H\mid\psi_0\rangle}{E_0^{(0)}-E_n^{(0)}}.\tag{4.6.27}$$

在利用了简并微扰理论后，只有 $|\psi_n\rangle$ 是激发态时才能使(4.6.27)式中的矩阵元不为零，$\langle\psi_n|\delta H|\psi_0\rangle\neq 0$. 因为 δH 的作用是在一个格点上减少一个电子而在相邻的另一个格点上增加一个电子，所以在这样的激发态 $|\psi_n\rangle$ 上有并且只有一个格点有两个自旋相反的电子同时存在，因而有 $E_n^{(0)}=U$. 可以将(4.6.27)式进行进一步简化，得到

$$E_0^{(2)}=\frac{-1}{U}\sum_n\langle\psi_0\mid\delta H\mid\psi_n\rangle\langle\psi_n\mid\delta H\mid\psi_0\rangle=\frac{-1}{U}\langle\psi_0\mid\delta H^2\mid\psi_0\rangle.\tag{4.6.28}$$

当填充率为半满时，考虑到在 $|\psi_0\rangle$ 态每个格点只有一个电子，在 δH^2 的展开式

中只有保持每个格点电子数目不变的项才对 $E_0^{(2)}$ 有贡献，于是得到

$$E_0^{(2)} = \frac{-2t^2}{U}\langle \psi_0 \mid \sum_{\langle ij \rangle}(c_{i\uparrow}^+ c_{j\uparrow} + c_{i\downarrow}^+ c_{j\downarrow})(c_{j\uparrow}^+ c_{i\uparrow} + c_{j\downarrow}^+ c_{i\downarrow}) \mid \psi_0 \rangle$$

$$= J\langle \psi_0 \mid \sum_{\langle ij \rangle}\left[\frac{1}{4}(n_i n_j - n_i - n_j) + \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j\right] \mid \psi_0 \rangle, \qquad (4.6.29)$$

其中 $J \equiv 4t^2/U$，电子的自旋和粒子数算符为

$$S_i^+ = c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow}, \quad S_i^- = c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow}, \quad S_{iz} = \frac{1}{2}(c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow}), \quad n_i = c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow}. \qquad (4.6.30)$$

由(4.6.29)式可以看出，二阶微扰的贡献是使得最近邻两个电子之间有自旋交换作用.

当填充率接近半满时，只有在最近邻两个格点 i 和 j 上都只有一个电子的条件下(4.6.29)式中的二阶微扰项才存在，此时有 $n_i n_j - n_i - n_j = -n_i n_j$. 接近半满时在 δH^2 的展开式中还有其他项对 $E_0^{(2)}$ 有贡献，它们的作用是使得电子从一个格点跳到次近邻的一个格点，这些项的影响相对较小，通常被忽略不计. 结合(4.6.26)和(4.6.29)两式来考虑，在接近半满时 Hubbard 模型中的低能态可以用一个有效的哈密顿量来描述，

$$H_{\text{eff}} = -\sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t(c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}) + J\sum_{\langle ij \rangle}\left(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j\right), \qquad (4.6.31)$$

它所在的空间是由所有非微扰基态 $|\psi_0\rangle$ 构成的，而不是整个波函数空间. 这个模型是对 Hubbard 模型的进一步简化，被称为 t-J 模型. 在高温超导体被发现后，二维 Hubbard 模型和 t-J 模型被认为是最有可能描述高温超导现象的模型，有大量的理论工作在研究这些模型.

当填充率是半满时，t-J 模型的哈密顿量(4.6.31)式只剩下自旋交换能一项，成为自旋为 1/2 的海森伯模型. 从这个模型可以看出，为了降低能量，相邻两个格点上电子的自旋方向应该相反，形成反铁磁序，即奈尔有序. 此时整个晶格可以分成两个亚晶格，在同一亚晶格的格点上电子自旋的方向是相同的，但是在不同的亚晶格上电子的自旋方完全相反.

参考文献

[1] Herring C. Phys. Rev., 1940, 57: 1169.

[2] Phillips J C, Kleinman C. Phys. Rev., 1959, 116: 287.

[3] Harrison W. Phys. Rev., 1960, 118: 1190.

[4] Austin B J, Heine V, Sham L J. Phys. Rev., 1962, 127: 276.

[5] Hellman H. Acta Physicochim. (USSR), 1934, 1: 913.

[6] Abarenkov I V, Heine V. Phil. Mag., 1965, 12: 529.

[7] Wigner E, Seitz F. Phys. Rev., 1933, 43: 804.
[8] Slater J C. Phys. Rev., 1937, 51: 151.
[9] Korringa J. Physica, 1947, 13: 392.
[10] Koch W, Rostoker N. Phys. Rev., 1954, 94: 1111.
[11] Andersen O K. Phys. Rev., 1975, B12: 3060.
[12] Lafon E, Lin C C. Phys. Rev., 1966, 152: 579.
[13] Anderson P W. Phys. Rev. Lett., 1968, 21: 13; Phys. Rev., 1969, 181: 25.
[14] Slater J C. Phys. Rev., 1951, 81: 385.
[15] Kohn W, Sham L J. Phys. Rev., 1965, 140: A1133.
[16] Hubbard J. Proc. Poy. Soc. (London), 1963, A276: 238.
[17] Slater J C. Phys. Rev., 1936, 49: 537.
[18] Stoner E C. Proc. Roy. Soc. (London), 1938, A165: 372.

第四章习题

(1) 在正交化平面波 $|\chi_k\rangle = |\boldsymbol{k}\rangle - \sum_c \langle c|\boldsymbol{k}\rangle|c\rangle$ 定义中，$|\boldsymbol{k}\rangle$为在晶胞体积内规一后的平面波 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}/\sqrt{\Omega}$而$|c\rangle$代表离子实体积 Δ 内的内层电子态. 证明：

$$\sum_c |\langle c|\boldsymbol{k}\rangle|^2 \leqslant \Delta/\Omega.$$

(2) 由 OPW 表象下布洛赫函数所满足的本征值方程(4.1.16)式证明赝波函数满足方程(4.2.2)式.

(3) 证明赝波函数与赝势取法的非唯一性.

(4) Wigner-Seitz 元胞法的基本假设是什么？其合理性在哪里？

(5) 采用糕模势假设的合理条件是什么？试比较 APW 法与 KKR 法的异同.

(6) 对于简单金属和过渡金属，你认为是用赝势法还是用紧束缚近似法来计算其电子结构更合理一些？为什么？

(7) 试分析解释为什么熔点最高的金属元素为钨、钽等出现在过渡周期中部的ⅣB，ⅤB，ⅥB 族？

(8) 宽禁带和窄禁带半导体中载流子的有效质量哪一个更高些？为什么？

(9) 试比较讨论用密度泛函法推导电子的自洽势与 Hubbard 模型的异同.

(10) 试解释为什么铁、钴、镍是铁磁性金属，而 MnO 则是反铁磁性的绝缘体.

(11) Kohm 和 Sham 用密度泛函推导电子的自洽势场，是否已经把电子间相互作用考虑在内？试比较讨论它与 Hubbard 模型的异同.

(12) 考虑在立方晶格上的 Hubbard 模型，只考虑最近邻格点间有电子跃迁，利用平均场近似比较在半满时铁磁态、反铁磁态和正常态的能量.

第三部分　集体现象理论

本书第一部分主要讨论了如何处理有相互作用的多电子气体，第二部分主要讨论了单电子在晶格中的运动规律. 第三部分则既要考虑电子的相互作用，又要考虑晶格结构包括离子实的运动，将着重讨论固体中各种玻色型元激发及相关问题. 在第五章介绍声子理论，在第六章讨论其他的各种类声子元激发以及与电子的相互作用，在第七章介绍超导和超流现象以及其他几个强关联问题.

第五章　声子理论

§5.1　绝热近似

如果考虑到固体中的离子实可以在平衡位置附近运动，整个系统的哈密顿量就可以写成

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + \sum_l \frac{P_l^2}{2M_l} + \sum_{j,l} V(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{R}_l) + \frac{1}{2}\sum_{l\neq l'} U(\boldsymbol{R}_l, \boldsymbol{R}_{l'}) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq j'} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_{j'}|}, \tag{5.1.1}$$

其中 $\boldsymbol{r}_j$ 和 $\boldsymbol{p}_j$ 是第 j 个外层电子的坐标和动量，$\boldsymbol{R}_l$ 和 $\boldsymbol{P}_l$ 是第 l 个离子实的坐标和动量，M_l 是其质量，$V(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{R}_l)$ 是第 j 个电子与第 l 个离子实的相互作用势，$U(\boldsymbol{R}_l, \boldsymbol{R}_{l'})$ 是第 l 个与第 l' 个离子实之间的相互作用势.

显然，把 $\boldsymbol{r}_j$ 与 $\boldsymbol{R}_l$ 同时当作变量来解波函数是非常困难的. 处理这类问题可以用玻恩、Oppenheimer(1927)[1]研究分子振动问题时引入的一个"绝热近似"的概念. 这个概念的基本依据是离子实的运动比电子运动慢得多($M_l/m \sim 10^3$—10^4)，因此在考虑电子运动时可以近似地认为离子实在各个瞬时时刻相对于电子是静止的. 也就是说，可以把整个系统的波函数 Φ 分成电子的波函数 Ψ 和离子实的波函数 χ 两部分，写作

$$\Phi(\{\boldsymbol{r}_j\}, \{\boldsymbol{R}_l\}, t) = \chi(\{\boldsymbol{R}_l\}, t)\Psi_\alpha(\{\boldsymbol{r}_j\}, \{\boldsymbol{R}_l\}), \tag{5.1.2}$$

其中 Ψ_α 是哈密顿量(5.1.1)式中与电子坐标有关部分的本征函数，

$$\left[\sum_j \frac{p_j^2}{2m} + \sum_{j,l} V(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{R}_l) + \frac{1}{2}\sum_{l\neq l'} U(\boldsymbol{R}_l, \boldsymbol{R}_{l'}) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq j'} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_{j'}|}\right]\Psi_\alpha(\{\boldsymbol{r}_j\}, \{\boldsymbol{R}_l\})$$
$$= E_\alpha(\{\boldsymbol{R}_l\})\Psi_\alpha(\{\boldsymbol{r}_j\}, \{\boldsymbol{R}_l\}). \tag{5.1.3}$$

把(5.1.2)式中的 Φ 代入整个系统的薛定谔方程就有

$$\Psi_\alpha \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\chi = \Psi_\alpha\left(\sum_l \frac{P_l^2}{2M_l} + E_\alpha\right)\chi - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l}(2\nabla_{\boldsymbol{R}_l}\Psi_\alpha \cdot \nabla_{\boldsymbol{R}_l}\chi + \chi\nabla_{\boldsymbol{R}_l}^2\Psi_\alpha). \tag{5.1.4}$$

如果略去右边第二项，就得到

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}\chi(\{\boldsymbol{R}_l\}, t) = \left[\sum_l \frac{P_l^2}{2M_l} + E_\alpha(\{\boldsymbol{R}_l\})\right]\chi(\{\boldsymbol{R}_l\}, t). \tag{5.1.5}$$

这个方程描述的是一个只由离子实组成的系统在势场 $E_\alpha(\{\boldsymbol{R}_l\})$ 中的运动. 当离子

实运动时，整个电子系统都是"绝热"地紧紧追随着离子的运动[$E_\alpha(\{\boldsymbol{R}_l\})$体现了电子的影响]. 作为一个简单例子，可以得到两个氢原子之间的距离 R 对势能 $E(R)$ 的影响，如图 5.1.1 所示.

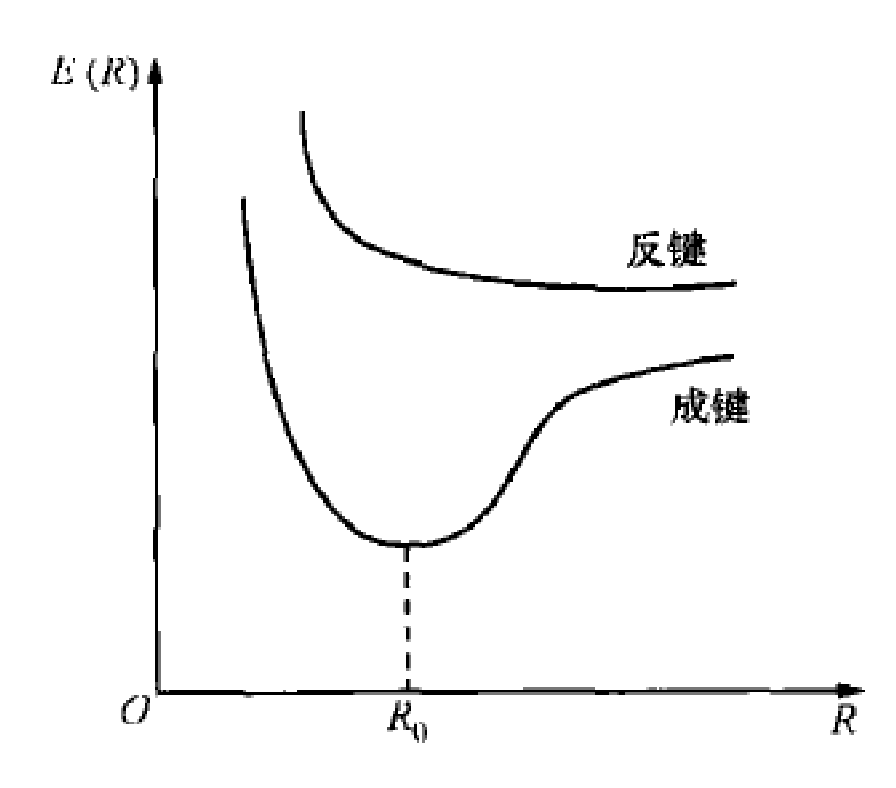


图 5.1.1　两个氢原子能量与距离的关系

但是，略去(5.1.4)式右边第二项是否合理？可以来估计一下它的量级. 先看后一部分，因为 Ψ_α 总是和各 $\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{R}_l$ 有关，所以 Ψ_α 对 $\boldsymbol{R}_l$ 的依赖关系近似为

$$\nabla_{\boldsymbol{R}_l}\Psi_\alpha \sim \nabla_{\boldsymbol{r}_j}\Psi_\alpha,\quad \sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l}\nabla^2_{\boldsymbol{R}_l}\Psi_\alpha \sim \sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l}\nabla^2_{\boldsymbol{r}_j}\Psi_\alpha \sim \frac{m}{M_l}\sum_l \frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2m}\Psi_\alpha. \tag{5.1.6}$$

显然，它只有电子动能的 $10^{-3}\sim10^{-4}$. 也就是说，和(5.1.3)式中的电子动能项相比可以略去. 在方程(5.1.5)式中略去的另一项是

$$\frac{\hbar^2}{M_l}\nabla_{\boldsymbol{R}_l}\Psi_\alpha\cdot\nabla_{\boldsymbol{R}_l}\chi, \tag{5.1.7}$$

这一项表示电子可以在不同的状态间跃迁，反映了晶格振动对电子运动的影响，这将在以后专门的章节中讨论.

§5.2　格　　波

虽然绝热近似体现了固体中电子和离子实的运动特点，但是在处理实际问题时直接运用起来比较复杂. 采用得更多的方法是分析离子实偏离平衡位置的运动.

可以把第 l 个晶胞的位置写为 $\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$，其中 l_1,l_2,l_3 是整数. 把第 l 个晶胞中第 κ 个原子的一般位置可写为

$$\boldsymbol{r}\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}=\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{d}_\kappa=\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{d}_\kappa^0+\boldsymbol{u}\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix},$$

其中 $\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{d}_\kappa^0$ 为平衡位置，$\boldsymbol{d}_\kappa$ 是原子相对于晶胞中心的位置，$\boldsymbol{u}\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}$为偏离平衡位置

的矢量.

在绝热近似下系统的哈密顿量就是

$$H=\sum_{l,\kappa,\alpha}\left[\frac{1}{2M_\kappa}P_\alpha^2\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix}+U\left(\left\{u_\alpha\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix}\right\}\right)\right],\tag{5.2.1}$$

其中 M_κ 是第 κ 原子的质量. 在平衡位置,所有的 $u_\alpha\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix}$ 都为零,能量处于极小点. 当原子偏离平衡位置幅度较小时,可采用简谐近似,就是把原子间的有效相互作用势 U 做展开并且取到二次项. 可定义力常数

$$f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}l & l'\\\kappa & \kappa'\end{bmatrix}\equiv\frac{\partial^2U\left[\left\{u_\alpha\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix}\right\}\right]}{\partial u_\alpha\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix}\partial u_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\\kappa'\end{bmatrix}},\tag{5.2.2}$$

这样在简谐近似下就把 H 写成

$$H=\sum_{l,\kappa,\alpha}\frac{1}{2M_\kappa}P_\alpha^2\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix}+\frac{1}{2}\sum_{\substack{l,\kappa,\alpha\\l',\kappa',\alpha'}}f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}l & l'\\\kappa & \kappa'\end{bmatrix}u_\alpha\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix}u_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\\kappa'\end{bmatrix}.\tag{5.2.3}$$

显然,力常数应具有以下基本性质:

(1) 只与两原子核的相对位置有关,

$$f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}l & l'\\\kappa & \kappa'\end{bmatrix}=f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}l+l'' & l'+l''\\\kappa & \kappa'\end{bmatrix}\equiv f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}l-l'\\\kappa,\kappa'\end{bmatrix}.\tag{5.2.4}$$

(2) 作用等于反作用,

$$f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}l & l'\\\kappa & \kappa'\end{bmatrix}=f_{\alpha'\alpha}\begin{bmatrix}l'-l\\\kappa',\kappa\end{bmatrix}.\tag{5.2.5}$$

(3) 与整体平移无关,

$$\sum_{l',\kappa'}f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}l-l'\\\kappa,\kappa'\end{bmatrix}=0.\tag{5.2.6}$$

(4) 力常数 f 反映晶体空间群的对称性. 可以把空间群操作 g 标为

$$g=[S\mid\boldsymbol{V}(S)+\boldsymbol{t}(m)],\tag{5.2.7}$$

其中 S 是点群操作,$\boldsymbol{V}(S)$是与 S 相联系的小位移, $\boldsymbol{t}(m)=\sum_\alpha m_\alpha\boldsymbol{a}_\alpha(\alpha=1,2,3)$, m_α 为整数. 力常数 f 满足对称关系,

$$f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}l & l'\\\kappa & \kappa'\end{bmatrix}=\sum_{\beta,\beta'}S_{\beta\alpha}S_{\beta'\alpha'}f_{\beta\beta'}\begin{bmatrix}gl & gl'\\g\kappa & g\kappa'\end{bmatrix},\tag{5.2.8}$$

或

$$f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}g^{-1}l & g^{-1}l'\\g^{-1}\kappa & g^{-1}\kappa'\end{bmatrix}=\sum_{\beta,\beta'}S_{\beta\alpha}S_{\beta'\alpha'}f_{\beta\beta'}\begin{bmatrix}l & l'\\\kappa & \kappa'\end{bmatrix}.\tag{5.2.9}$$

(这个关系式的证明,可以参看文献[2].)

从简谐近似下的哈密顿量(5.2.3)式可以得出离子实的运动方程,

$$M_\kappa \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} u_\alpha \begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix} = -\sum_{l',\kappa'} f_{\alpha\alpha'} \begin{bmatrix} l-l' \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix} u_{\alpha'} \begin{bmatrix} l' \\ \kappa' \end{bmatrix}. \tag{5.2.10}$$

由于这组方程满足晶格平移不变性,与讨论布洛赫函数相似,可以假设平面波式的解

$$u_\alpha \begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa}} u_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{q}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l - \omega t)}, \tag{5.2.11}$$

代入(5.2.10)式就得到傅氏系数 $u_\alpha(\kappa|\boldsymbol{q})$ 满足的方程

$$\omega^2 u_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{q}) = \sum_{\kappa',\alpha'} D_{\alpha\alpha'} \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix} u_{\alpha'}(\kappa' \mid \boldsymbol{q}), \tag{5.2.12}$$

其中

$$D_{\alpha\alpha'} \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix} \equiv \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{l'} f_{\alpha\alpha'} \begin{bmatrix} l-l' \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{R}_{l'})}. \tag{5.2.13}$$

方程(5.2.12)式是一组 $3r$ 元的线性联立方程组,其中 r 为每个晶胞内原子的数目,$D_{\alpha\alpha'} \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix}$是 $3r\times3r$ 的矩阵,称为“动力学矩阵”.

解方程(5.2.12)式实际上是解一个 $3r$ 维矢量的本征值问题,可将位移写为

$$u_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{q}) = \sum_j Q \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{bmatrix} e_\alpha \left[\kappa \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix} \right], \tag{5.2.14}$$

其中 $e_\alpha \left[\kappa \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix} \right]$是 $3r$ 维单位矢量,$\sum_{\alpha=1}^{3}\sum_{\kappa=1}^{r} \left| e_\alpha \left[\kappa \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix} \right] \right|^2 = 1$,$Q\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{bmatrix}$是振幅,$j$ 是不同本征值的标记.于是(5.2.12)式可以写成

$$\sum_{\alpha',\kappa'} D_{\alpha\alpha'} \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix} e_{\alpha'} \left[\kappa' \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix} \right] = \omega_j^2(\boldsymbol{q}) e_\alpha \left[\kappa \middle| \begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix} \right], \tag{5.2.15}$$

其中 $\omega_j^2(\boldsymbol{q})$是本征值,满足久期方程

$$\det \left\| D_{\alpha\alpha'} \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix} - \omega^2(\boldsymbol{q}) \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\kappa\kappa'} \right\| = 0. \tag{5.2.16}$$

从 $D_{\alpha\alpha'} \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix}$的定义及(5.2.5)式可知,

$$D_{\alpha\alpha'} \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix} = D^*_{\alpha'\alpha} \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa',\kappa \end{bmatrix}, \tag{5.2.17}$$

也就是说,动力学矩阵是一个厄米矩阵.所以满足(5.2.15)和(5.2.16)两式的动力学矩阵本征值 $\omega_j^2(\boldsymbol{q})$应有 $3r$ 个,而且是实的,与之相应的本征向量 $\boldsymbol{e}\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{bmatrix}$是一组正

交的 $3r$ 维单位矢量. 如果 $\omega_j^2(\boldsymbol{q})$ 中有小于零的，则相应的频率为虚数，晶格失稳(存在发散的解 $u\sim e^{|\omega|t}$). 对于稳定的晶格，所有的 $\omega_j^2(\boldsymbol{q})$ 都必须是正实数.

由(5.2.11)式给出的类似平面波的晶格振动解被称为"格波". 如果每一晶胞中有 r 个原子，则每一波矢 $\boldsymbol{q}$ 对应 $3r$ 个振动分量 $u_\alpha(\kappa|\boldsymbol{q})$，所以总共有 $3r$ 支格波.

从(5.2.13)和(5.2.6)两式可知

$$\lim_{q\to 0}\sum_{\kappa'}\sqrt{M_{\kappa'}}D_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}=0. \tag{5.2.18}$$

利用这一点可以看出，如果有某个格波解满足 $\boldsymbol{e}\left[\kappa\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right]\Big/\sqrt{M_\kappa}$ 在晶胞内均一，则根据(5.2.18)式可以看出它对应的长波频率必趋于零，$\lim\limits_{q\to 0}\omega_j(\boldsymbol{q})=0$. 这种格波共有 3 支，被称为"声学支"格波. 而在其余的 $3(r-1)$ 支格波解中，在长波极限下，晶胞内各离子实的位移不完全相同，对应的频率不趋于零，这些格波被称为"光学支"格波.

由(5.2.11)式可见，如果波矢 $\boldsymbol{q}$ 变为 $\boldsymbol{q}+\boldsymbol{B}_n$($\boldsymbol{B}_n$ 是倒格矢)，格波解 $u_\alpha(\kappa|\boldsymbol{q})$ 不会有任何变化，所以格波也和布洛赫波一样，可以把波矢 $\boldsymbol{q}$ 约化定义在第一布里渊区中，对应的动量 $\hbar\boldsymbol{q}$ 被称为准动量. 还可以证明，玻恩-卡门周期边界条件决定 $\boldsymbol{q}$ 在第一布里渊区中容许的密度为 $V/(2\pi)^3$，V 为晶体体积. 因此如果晶体有 N 个晶胞，则 $\boldsymbol{q}$ 的取值也正好是 N 个，所以容许的格波数共 $3Nr$ 个，正好等于所有 Nr 个原子位移的分量数. 晶体中每个原子围绕其平衡位置的振动可以表达为格波的叠加.

由(5.2.16)式定出本征值 $\omega_j^2(\boldsymbol{q})$ 和本征向量后，可以把离子实的位移表示为

$$u_\alpha\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=\sum_{q}\sum_{j}\frac{1}{\sqrt{NM_\kappa}}e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right]\left[Q^{(+)}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}e^{-i\omega_j(\boldsymbol{q})t}+Q^{(-)}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}e^{i\omega_j(\boldsymbol{q})t}\right]e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}, \tag{5.2.19}$$

其中 $Q^{(+)}$ 与 $Q^{(-)}$ 为系数，ω_j 都选取为正值. 再引入振幅记号

$$\tilde{Q}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}=Q^{(+)}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}e^{-i\omega_j(\boldsymbol{q})t}+Q^{(-)}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}e^{i\omega_j(\boldsymbol{q})t}, \tag{5.2.20}$$

这样由(5.2.19)式离子实的位移就可写为格波解的叠加

$$u_\alpha\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=\sum_{q}\sum_{j}\frac{1}{\sqrt{NM_\kappa}}e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right]\tilde{Q}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}, \tag{5.2.21}$$

其中振幅 $\tilde{Q}$ 是和时间有关的.

为了理解(5.2.21)式的物理意义，可以进一步讨论格波解本征向量 $e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right]$ 的性质. 由动力学矩阵的定义可得

$$D_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix} = D^*_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} -\boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix}, \tag{5.2.22}$$

因此由(5.2.15)式可知它们的本征值满足

$$\omega_j^2(\boldsymbol{q}) = \omega_j^2(-\boldsymbol{q}), \tag{5.2.23}$$

这是时间反演对称性的体现,它们的本征向量应当成正比

$$e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix} -\boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right] = Ce_\alpha^*\left[\kappa\middle|\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right], \tag{5.2.24}$$

其中的常数应满足$|C|=1$.今后约定取$C=1$,即

$$e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix} -\boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right] = e_\alpha^*\left[\kappa\middle|\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right]. \tag{5.2.25}$$

这样约定后,由于离子实位移分量 $u_\alpha\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}$是实数,振幅应满足

$$\widetilde{Q}\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{bmatrix} = \widetilde{Q}^*\begin{bmatrix} -\boldsymbol{q} \\ j \end{bmatrix}. \tag{5.2.26}$$

在(5.2.21)式中 $\boldsymbol{q}$ 与 $-\boldsymbol{q}$ 两项相当于两个传播方向相反的波叠加对振动位移的贡献.

§5.3 声 子

在上一节中利用经典力学的分析方法得到晶体中离子实振动的本征模式是格波.但是在低温下固体是一个量子体系,需要用量子力学的方法来研究它的性质.在本节将首先利用格波解来重新表示经典系统的哈密顿量,然后利用量子化方法来描述它对应的量子系统,并探讨其性质.

动力学矩阵 $\boldsymbol{D}$ 是厄米的,其本征解 $e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right]$是 $3r$ 维单位矢量,满足正交完备关系

$$\sum_{\alpha,\kappa} e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right] e_\alpha^*\left[\kappa\middle|\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j' \end{matrix}\right] = \delta_{jj'}, \tag{5.3.1}$$

$$\sum_{j} e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right] e_{\alpha'}^*\left[\kappa'\middle|\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right] = \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\kappa\kappa'}. \tag{5.3.2}$$

因此可以把 $e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right]$看作一组新的坐标基矢,而把(5.2.21)式看作一个坐标变换,即

$$u_\alpha\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{NM_\kappa}}\sum_{\boldsymbol{q},j} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l} e_\alpha\left[\kappa\middle|\begin{matrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{matrix}\right]\widetilde{Q}\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{bmatrix}, \tag{5.3.3}$$

其中 N 是晶体中包含的晶胞数. 利用新的坐标及振幅 $\tilde{Q}$ 可以把哈密顿量进一步写成

$$H=\frac{1}{2}\sum_{q,j}\left(\dot{\tilde{Q}}\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}\dot{\tilde{Q}}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}+\omega_j^2(q)\tilde{Q}\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}\tilde{Q}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}\right). \tag{5.3.4}$$

哈密顿量变成了平方和形式,因此振幅 $\tilde{Q}$ 是简正坐标.

可以定义与简正坐标 $\tilde{Q}$ 共轭的正则动量

$$\tilde{P}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}=\dot{\tilde{Q}}\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}, \tag{5.3.5}$$

用它来表示哈密顿量则有

$$H=\frac{1}{2}\sum_{q,j}\left(\tilde{P}\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}\tilde{P}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}+\omega_j^2(q)\tilde{Q}\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}\tilde{Q}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}\right). \tag{5.3.6}$$

而简正坐标满足的运动方程是

$$\frac{d^2}{dt^2}\tilde{Q}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}=\frac{d}{dt}\tilde{P}\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}=-\omega_j^2(q)\tilde{Q}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}. \tag{5.3.7}$$

利用量子力学中的量子化步骤,引入坐标与动量的对易关系

$$\begin{gathered}\left[u_\alpha\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix},P_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\\kappa'\end{bmatrix}\right]=\mathrm{i}\hbar\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{ll'}\delta_{\kappa\kappa'},\\ \left[u_\alpha\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix},u_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\\kappa'\end{bmatrix}\right]=\left[P_\alpha\begin{bmatrix}l\\\kappa\end{bmatrix},P_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\\kappa'\end{bmatrix}\right]=0.\end{gathered} \tag{5.3.8}$$

利用(5.3.3)式的逆变换,可证明它们相当于

$$\begin{gathered}\left[\tilde{Q}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix},\tilde{P}\begin{bmatrix}q'\\j'\end{bmatrix}\right]=\left[\tilde{Q}\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix},\tilde{P}\begin{bmatrix}-q'\\j'\end{bmatrix}\right]=\mathrm{i}\hbar\delta_{jj'}\delta_{qq'},\\ \left[\tilde{Q}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix},\tilde{Q}\begin{bmatrix}q'\\j'\end{bmatrix}\right]=\left[\tilde{P}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix},\tilde{P}\begin{bmatrix}q'\\j'\end{bmatrix}\right]=0.\end{gathered} \tag{5.3.9}$$

这样(5.3.6)式就可以看成是一个量子体系的哈密顿量,为了进一步分析可以引入产生和消灭算符,

$$\begin{gathered}a\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}\equiv\frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(q)}}\left(\omega_j(q)\tilde{Q}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}+\mathrm{i}\tilde{P}\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}\right),\\ a^+\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}\equiv\frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(q)}}\left(\omega_j(q)\tilde{Q}\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}-\mathrm{i}\tilde{P}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}\right),\end{gathered} \tag{5.3.10}$$

其等价关系为

$$\left.\begin{aligned}\tilde{Q}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}&=\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(q)}}\left(a\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}+a^+\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}\right),\\ \tilde{P}\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}&=-\mathrm{i}\sqrt{\frac{1}{2}\hbar\omega_j(q)}\left(a\begin{bmatrix}-q\\j\end{bmatrix}-a^+\begin{bmatrix}q\\j\end{bmatrix}\right).\end{aligned}\right\} \tag{5.3.11}$$

代入(5.3.9)式得到对易关系

$$\left[a\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}, a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}'\\ j'\end{bmatrix}\right] = \delta_{jj'}\delta_{\boldsymbol{qq}'},$$

$$\left[a\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}, a\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}'\\ j'\end{bmatrix}\right] = \left[a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}, a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}'\\ j'\end{bmatrix}\right] = 0. \tag{5.3.12}$$

利用产生和消灭算符可将哈密顿量(5.3.6)式表示为

$$H = \sum_{\boldsymbol{q},j} \hbar\omega_j(\boldsymbol{q})\left(a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}a\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} + \frac{1}{2}\right), \tag{5.3.13}$$

这正是 $3Nr$ 个频率为 $\omega_j(\boldsymbol{q})$ 简谐振子的哈密顿量的二次量子化形式，$\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/2$ 表示的是零点振动能量. 如果根据产生和消灭算符引入形式上的坐标和动量

$$x\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\boldsymbol{q})}}\left(a\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} + a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\right),$$

$$P_x\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} = -\mathrm{i}\sqrt{\frac{1}{2}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})}\left(a\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} - a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\right), \tag{5.3.14}$$

则利用这种坐标和动量可以把哈密顿量(5.3.13)式写成与普通谐振子哈密顿量非常相似的形式，

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{q},j}\left(P_x^2\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} + \omega_j^2(\boldsymbol{q})x^2\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\right). \tag{5.3.15}$$

哈密顿量(5.3.15)式就是通常谐振子的哈密顿量，它的解被称为“声子”，是熟知的谐振子波函数，含 n 个相同声子的波函数为

$$\langle x \mid n\rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}}\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}\,\mathrm{H}_n(\alpha x), \tag{5.3.16}$$

其中 ω 为谐振子频率，$\alpha^2=\omega/\hbar$，H_n 是 n 阶厄米多项式，产生和消灭算符的效果是

$$a^+\mid n\rangle = \sqrt{n+1}\mid n+1\rangle, \quad a\mid n\rangle = \sqrt{n}\mid n-1\rangle. \tag{5.3.17}$$

所以晶体中离子实的运动可以看成是声子的产生、消灭与传播的过程. 经典系统有 $3Nr$ 种格波，对应着量子系统的 $3Nr$ 种声子. 利用声子表示，可以把哈密顿量(5.3.13)式的本征解写为

$$\mid X\rangle = \left|\cdots, n\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}, \cdots\right\rangle = \prod_{\boldsymbol{q},j}\left|n\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\right\rangle, \tag{5.3.18}$$

其本征值为

$$E = \sum_{\boldsymbol{q},j}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})\left(n\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} + \frac{1}{2}\right), \tag{5.3.19}$$

其中 $n\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}$ 是第 j 支波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的声子的数目.

§5.4 频 谱

一、基本特点

晶格振动的频谱 $\omega_j(\boldsymbol{q})$ 与能带论中单电子态能量 $E_i(\boldsymbol{k})$ 很相似，都满足同样类型的久期方程. 在 §5.2 把 $\omega_j(\boldsymbol{q})$ 定义在第一布里渊区中，当然也可以把它延拓到整个波矢空间，即令 $\omega_j(\boldsymbol{q})=\omega_j(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{B}_n)$. 因为动力学矩阵 $D_{\alpha\beta}$ 是 $\boldsymbol{q}$ 的解析函数，所以它的本征值 $\omega_j^2(\boldsymbol{q})$ 也是 $\boldsymbol{q}$ 的解析函数. 在 $3r$ 支格波中有三支格波频率在 $|\boldsymbol{q}|\to 0$ 时趋于零(声学支). 从时间反演对称性可以得到 $\omega_j(\boldsymbol{q})=\omega_j(-\boldsymbol{q})$.

由于动力学矩阵元 $D_{\alpha\beta}$ 是力常数在空间的傅氏变换系数，并且力常数具有空间群的对称性，因此空间群的对称性也表现在动力学矩阵的本征值和声子频谱上. 设空间群元素 $g=[S|\boldsymbol{V}(S)+\boldsymbol{t}(m)]$ 操作的结果为

$$g\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} l_1 \\ \kappa_1 \end{bmatrix}, \quad 即 \quad l_1=gl, \quad \kappa_1=g\kappa, \tag{5.4.1}$$

其中点群操作 S 使矢量 $\boldsymbol{W}$ 变为 $\boldsymbol{W}_1=S\boldsymbol{W}$，可得位移矢量满足

$$\boldsymbol{u}\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}=g\boldsymbol{u}\begin{bmatrix} g^{-1}l \\ g^{-1}\kappa \end{bmatrix}, \quad u_\alpha\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}=\sum_{\alpha'}S_{\alpha\alpha'}u_{\alpha'}\begin{bmatrix} g^{-1}l \\ g^{-1}\kappa \end{bmatrix}. \tag{5.4.2}$$

在 §5.2 力常数满足对称关系

$$f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} g^{-1}l & g^{-1}l' \\ g^{-1}\kappa & g^{-1}\kappa' \end{bmatrix}=\sum_{\beta,\beta'}S_{\beta\alpha}S_{\beta'\alpha'}f_{\beta\beta'}\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}. \tag{5.4.3}$$

为了讨论格波的对称性，引入一组坐标

$$u_\alpha\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa \end{bmatrix}\equiv\frac{1}{\sqrt{NM_\kappa}}\sum_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}u_\alpha\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}, \tag{5.4.4}$$

代入(5.4.2)式得到它在空间群操作下的变换关系

$$u_\alpha\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa \end{bmatrix}=\frac{1}{\sqrt{NM_\kappa}}\sum_{\alpha'}S_{\alpha\alpha'}\sum_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}u_{\alpha'}\begin{bmatrix} g^{-1}l \\ g^{-1}\kappa \end{bmatrix}=\sum_{\alpha'}S_{\alpha\alpha'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{T}}u_{\alpha'}\begin{bmatrix} S^{-1}\boldsymbol{q} \\ g^{-1}\kappa \end{bmatrix}, \tag{5.4.5}$$

其中空间群操作中的位移为 $\boldsymbol{T}=\boldsymbol{V}(S)+\boldsymbol{t}(m)$.

在(5.4.4)式定义的坐标上势能函数可写为

$$U=\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{q}}\sum_{\alpha,\alpha'}\sum_{\kappa,\kappa'}\frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}}D_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix}u_\alpha\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa \end{bmatrix}u_{\alpha'}\begin{bmatrix} -\boldsymbol{q} \\ \kappa' \end{bmatrix}. \tag{5.4.6}$$

由(5.4.5)和(5.4.6)两式可见 $\boldsymbol{D}$ 矩阵的对称条件是

$$D_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} S^{-1}\boldsymbol{q} \\ g^{-1}\kappa,g^{-1}\kappa' \end{bmatrix}=\sum_{\beta,\beta'}S_{\beta\alpha}S_{\beta'\alpha'}D_{\beta\beta'}\begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix}. \tag{5.4.7}$$

因此(5.4.7)式两侧矩阵的本征值也相同,有

$$\omega_j(\boldsymbol{q}) = \omega_j(\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{q}), \tag{5.4.8}$$

即声子的等频面具有晶体点群的对称性.

对于声子频谱也可以用波矢群的概念,对某一高对称点 $\boldsymbol{q}$,所有满足条件

$$\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{q} = \boldsymbol{q} + \boldsymbol{B}_n \tag{5.4.9}$$

的群操作构成 $\boldsymbol{q}$ 的波矢群.对应于这个 $\boldsymbol{q}$ 的 $3r$ 个格波本征向量构成一个 $3r$ 维表象,称为"振动表象".振动表象的变换规则是(5.4.5)式,其特征标可写为

$$\chi_v(g) = r_g \sum_\alpha S_{\alpha\alpha}, \tag{5.4.10}$$

其中 $\sum_\alpha S_{\alpha\alpha}$ 是点群操作 S 的三维空间变换特征标,对于纯转动有 $\sum_\alpha S_{\alpha\alpha} = 1 + 2\cos\varphi$,$\varphi$ 为转动角;对于转动加反演有 $\sum_\alpha S_{\alpha\alpha} = -1 + 2\cos\varphi$. 而系数 r_g 是一个晶胞在 g 作用下能维持 $g^{-1}\kappa = \kappa$ 的原子总数.对于高对称点,也可以用已知波矢群的特征标来对振动表象进行约化.因此格波也可以用空间群的不可约表示来标记.

二、热力学性质

晶格振动的元激发是声子,属于玻色子.声子频谱影响它对热力学性质的贡献.对于频率为 ω 的简谐振子(爱因斯坦模型),其配分函数为

$$Z = \frac{e^{-\hbar\omega/(2k_B T)}}{1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T)}}. \tag{5.4.11}$$

对于实际晶体,频率随波矢而变,所以其配分函数是

$$Z = \prod_{q,j} \frac{e^{-\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/(2k_B T)}}{1 - e^{-\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/(k_B T)}}. \tag{5.4.12}$$

和讨论电子态时相似,也可以引入频谱密度的概念,来表示频率在 ω 附近的第 j 支格波的态密度,

$$g_j(\omega) \equiv \sum_q \delta[\omega - \omega_j(\boldsymbol{q})], \tag{5.4.13}$$

总频率密度为

$$g(\omega) = \sum_j g_j(\omega). \tag{5.4.14}$$

利用频谱密度可以计算配分函数(5.4.12)式,进一步可以得到热力学函数

$$F = -k_B T \ln Z = k_B T \int g(\omega) \ln\left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right] d\omega, \tag{5.4.15}$$

$$E = \int g(\omega) \left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}\right] d\omega, \tag{5.4.16}$$

$$S = k_B \int g(\omega) \left\{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \ln\left[\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right]\right\} d\omega, \tag{5.4.17}$$

$$C_V=\frac{\partial E}{\partial T}\bigg|_V=k_B\int g(\omega)\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2\sinh^{-2}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\mathrm{d}\omega. \qquad (5.4.18)$$

§ 5.5 非简谐相互作用

以上的分析方法都是对原子相互作用势取简谐近似，适用于原子相对平衡位置的位移很小的情况，当声子密度很小时这种近似是正确的. 如果原子位移较大(声子密度大)时，则需要考虑原子相互作用势展开式中更高级的项[3]. 此时，哈密顿量可写为

$$H=\sum_{l,\kappa,\alpha}\frac{1}{2M_\kappa}P_\alpha^2\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}+\frac{1}{2}\sum_{\substack{l_1,\kappa_1,\alpha_1\\ l_2,\kappa_2,\alpha_2}}f_{\alpha_1\alpha_2}\begin{bmatrix}l_1 & l_2\\ \kappa_1 & \kappa_2\end{bmatrix}u_{\alpha_1}\begin{bmatrix}l_1\\ \kappa_1\end{bmatrix}u_{\alpha_2}\begin{bmatrix}l_2\\ \kappa_2\end{bmatrix}$$
$$+\frac{1}{3!}\sum_{\substack{l_1,\kappa_1,\alpha_1\\ l_2,\kappa_2,\alpha_2\\ l_3,\kappa_3,\alpha_3}}f_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}\begin{bmatrix}l_1 & l_2 & l_3\\ \kappa_1 & \kappa_2 & \kappa_3\end{bmatrix}u_{\alpha_1}\begin{bmatrix}l_1\\ \kappa_1\end{bmatrix}u_{\alpha_2}\begin{bmatrix}l_2\\ \kappa_2\end{bmatrix}u_{\alpha_3}\begin{bmatrix}l_3\\ \kappa_3\end{bmatrix}+\cdots, \qquad (5.5.1)$$

其中高次项是势能 U 的高阶微商展开项，称为非简谐相互作用项.

采用前面讲过的格波简正坐标并且利用声子的产生和湮没算符来表示非简谐项，(5.5.1)式中的三次项可写为

$$\sum_{S_1,S_2,S_3}V(S_1,S_2,S_3)\varphi_{S_1}\varphi_{S_2}\varphi_{S_3}, \qquad (5.5.2)$$

其中 S_i 表示 $\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}_i\\ j_i\end{bmatrix}$,

$$V\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}_1 & \boldsymbol{q}_2 & \boldsymbol{q}_3\\ j_1 & j_2 & j_3\end{bmatrix}=\frac{1}{3!}\left(\frac{\hbar}{2N}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{\kappa_1,\kappa_2,\kappa_3}[M_{\kappa_1}M_{\kappa_2}M_{\kappa_3}\omega_{j_1}(\boldsymbol{q}_1)\omega_{j_2}(\boldsymbol{q}_2)\omega_{j_3}(\boldsymbol{q}_3)]^{-\frac{1}{2}}$$
$$\times\sum_{\substack{l_1,l_2,l_3\\ \alpha_1,\alpha_2,\alpha_3}}f_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}\begin{bmatrix}l_1 & l_2 & l_3\\ \kappa_1 & \kappa_2 & \kappa_3\end{bmatrix}e_{\alpha_1}\left[\kappa_1\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}_1\\ j_1\end{matrix}\right]e_{\alpha_2}\left[\kappa_2\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}_2\\ j_2\end{matrix}\right]e_{\alpha_3}\left[\kappa_3\middle|\begin{matrix}\boldsymbol{q}_3\\ j_3\end{matrix}\right]$$
$$\times\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{q}_1\cdot\boldsymbol{R}_{l_1}+\boldsymbol{q}_2\cdot\boldsymbol{R}_{l_2}+\boldsymbol{q}_3\cdot\boldsymbol{R}_{l_3})], \qquad (5.5.3)$$

而

$$\varphi_{S_1}\equiv a_{-S_1}^{+}+a_{S_1}. \qquad (5.5.4)$$

乘积 $\varphi_{S_1}\varphi_{S_2}\varphi_{S_3}$ 中共含 8 项，即

$$\varphi_{S_1}\varphi_{S_2}\varphi_{S_3}=a_{-S_1}^{+}a_{-S_2}^{+}a_{-S_3}^{+}+a_{S_1}a_{-S_2}^{+}a_{-S_3}^{+}+a_{-S_1}^{+}a_{S_2}a_{-S_3}^{+}+a_{-S_1}^{+}a_{-S_2}^{+}a_{S_3}$$
$$+a_{-S_1}^{+}a_{S_2}a_{S_3}+a_{S_1}a_{-S_2}^{+}a_{S_3}+a_{S_1}a_{S_2}a_{-S_3}^{+}+a_{S_1}a_{S_2}a_{S_3}. \qquad (5.5.5)$$

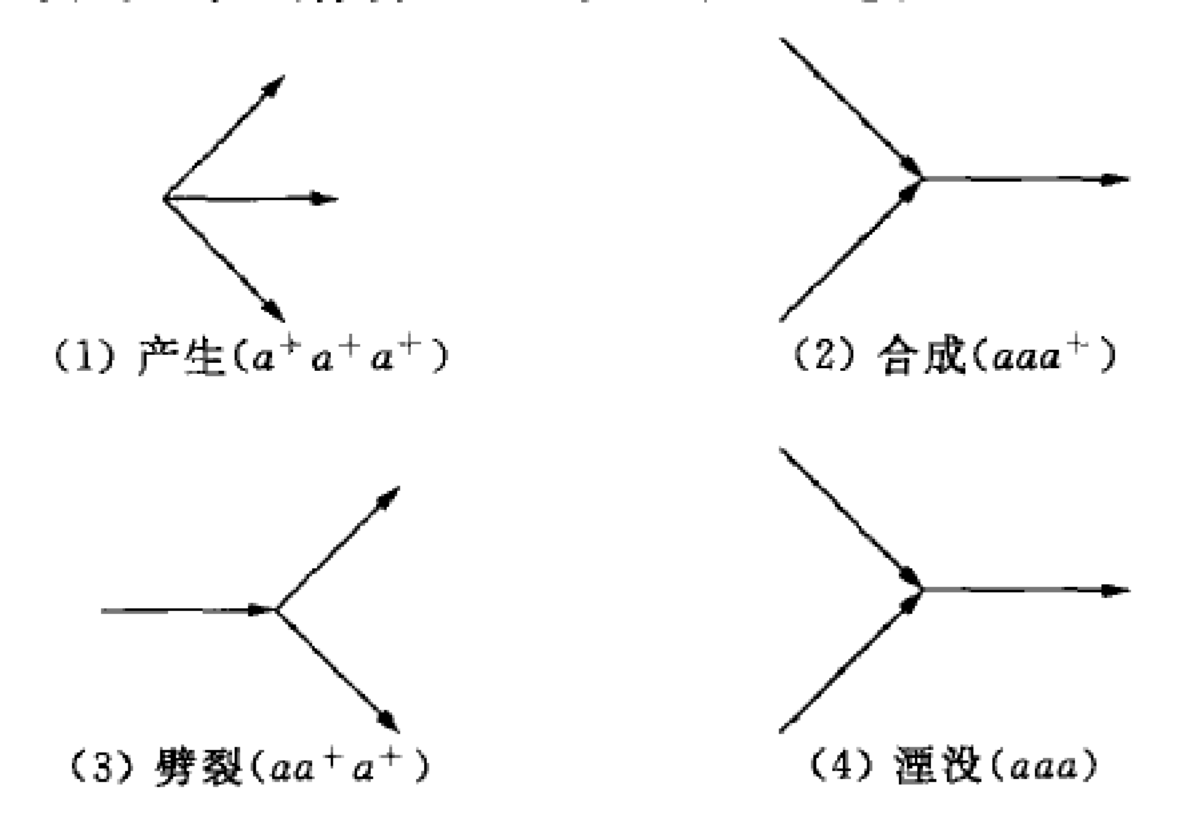
在(5.5.3)式右端的最后一个因子可改写为

$$\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{q}_1\cdot\boldsymbol{R}_{l_1}+\boldsymbol{q}_2\cdot\boldsymbol{R}_{l_2}+\boldsymbol{q}_3\cdot\boldsymbol{R}_{l_3})]$$
$$=\exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{q}_2+\boldsymbol{q}_3)\cdot\boldsymbol{R}_{l_1}+\mathrm{i}\boldsymbol{q}_2\cdot(\boldsymbol{R}_{l_2}-\boldsymbol{R}_{l_1})+\mathrm{i}\boldsymbol{q}_3\cdot(\boldsymbol{R}_{l_3}-\boldsymbol{R}_{l_1})]. \tag{5.5.6}$$

在整个晶体上对 l_1 求和后，这个因子变为

$$\Delta(\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{q}_2+\boldsymbol{q}_3)=\sum_{l_1}\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{R}_{l_1}\cdot(\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{q}_2+\boldsymbol{q}_3)]=N\sum_{\boldsymbol{B}_n}\delta_{\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{q}_2+\boldsymbol{q}_3+\boldsymbol{B}_n}, \tag{5.5.7}$$

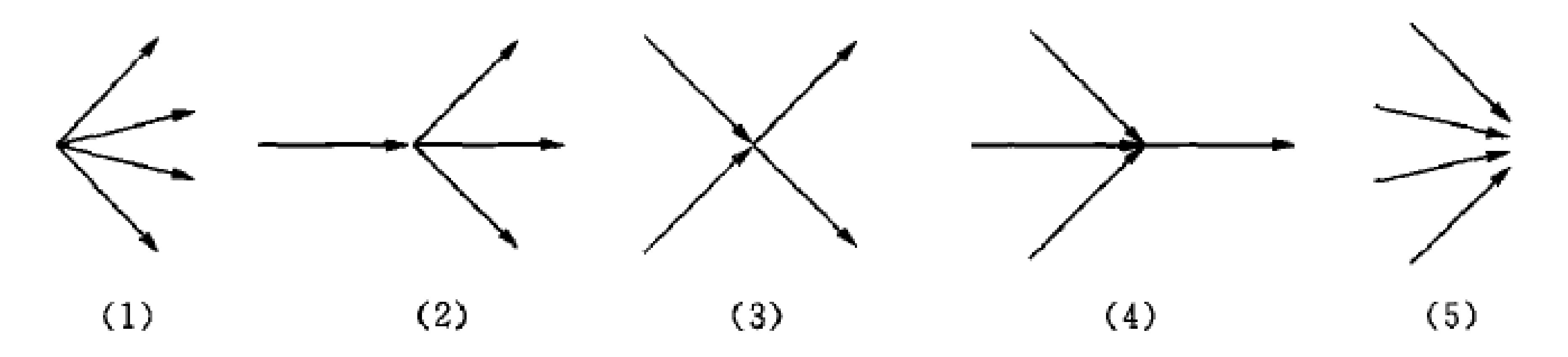
其中 $\boldsymbol{B}_n$ 是倒格子空间任意格矢. 在(5.5.7)式中有 $\boldsymbol{B}_n\neq 0$ 的项，这一类不严格满足准动量守恒而只满足约化后的准动量守恒的过程被称为倒逆(Umklapp)过程. 在(5.5.5)式右端的 8 项可以归纳为如下 4 类三声子过程：


(1) 产生($a^+a^+a^+$)　(2) 合成(aaa^+)　(3) 劈裂(aa^+a^+)　(4) 湮没(aaa)

与此相类似，也可以推出由四阶非简谐项所反映的四声子过程包含波矢守恒因子

$$\Delta(\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{q}_2+\boldsymbol{q}_3+\boldsymbol{q}_4)=N\sum_{\boldsymbol{B}_n}\delta_{\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{q}_2+\boldsymbol{q}_3+\boldsymbol{q}_4+\boldsymbol{B}_n}, \tag{5.5.8}$$

而由乘积 $\varphi_{s_1}\varphi_{s_2}\varphi_{s_3}\varphi_{s_4}$ 可归纳出 5 类四声子过程：


(1)　(2)　(3)　(4)　(5)

晶格振动的非简谐项可以产生或消灭声子，使其寿命有限，并且影响声子的频率. 非简谐项在物性上的表现有热膨胀系数，利用热力学统计中的公式可得

$$\eta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{K}{V}\sum_{q,j}c_V\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\gamma\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}, \tag{5.5.9}$$

其中 K 是体压缩系数

$$K=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{5.5.10}$$

第 j 支波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的声子对比热的贡献

$$c_V\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}=\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(n_j(\boldsymbol{q})+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})\right]_V, \tag{5.5.11}$$

声子的数目为

$$n_j(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})}-1}, \tag{5.5.12}$$

而 γ 是格林艾森(Grüneisen)常数：

$$\gamma\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}=-\frac{V}{\omega_j(\boldsymbol{q})}\frac{\partial\omega_j(\boldsymbol{q})}{\partial V}. \tag{5.5.13}$$

热膨胀系数也可写成平均值 $\bar{\gamma}$ 来表示的形式

$$\eta=\frac{K}{V}\bar{\gamma}C_V, \tag{5.5.14}$$

其中

$$\bar{\gamma}\equiv\frac{1}{C_V}\sum_{\boldsymbol{q},j}c_V\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\gamma\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix},\quad C_V\equiv\sum_{\boldsymbol{q},j}c_V\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}.$$

方程(5.5.14)式被称为格林艾森关系. 由(5.5.10)式可以看出热膨胀的原因是由于非简谐项的作用使频谱 $\omega_j(\boldsymbol{q})$随体积变化. 与热膨胀相联系的还有弹性模量随温度的变化，以及定压定容热容差，

$$C_p-C_V=V\frac{\eta^2}{K}T. \tag{5.5.15}$$

§ 5.6　声子格林函数

上节讲到非简谐项引起声子之间的相互作用，在下一章还将讨论更多的相互作用问题. 对这类问题也可用多体格林函数的方法来处理，与电子的单粒子格林函数相似. 在零温度时可以定义单声子格林函数

$$D_\lambda(\boldsymbol{r}_1,t_1;\boldsymbol{r}_2,t_2)\equiv D_\lambda(X_1;X_2)\equiv-\mathrm{i}\langle 0\mid \mathrm{T}\{\varphi_\lambda(X_1)\varphi_\lambda^+(X_2)\}\mid 0\rangle, \tag{5.6.1}$$

其中$|0\rangle$是多体系统的基态，T 是对玻色子的编时算符，它的操作规则是

$$\mathrm{T}\{\varphi_\lambda(X_1)\varphi_\lambda^+(X_2)\}=\begin{cases}\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}_1,t_1)\varphi_\lambda^+(\boldsymbol{r}_2,t), & t_1>t_2;\\ \varphi_\lambda^+(\boldsymbol{r}_2,t_2)\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}_1,t_1), & t_2<t_1,\end{cases} \tag{5.6.2}$$

而场算符 $\varphi_\lambda(\boldsymbol{r},t)$也可以变换到动量表象

$$\varphi_\lambda(\boldsymbol{r},t)=\sum_{\boldsymbol{q}}\varphi_{\lambda\boldsymbol{q}}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{5.6.3}$$

于是格林函数可写为

$$D_\lambda(\boldsymbol{q},t) = -\mathrm{i}\langle 0 \mid \mathrm{T}\{\varphi_{\lambda q}(t)\varphi_{\lambda q}^+(0)\} \mid 0\rangle, \tag{5.6.4}$$

$$\varphi_{\lambda q} = a_{\lambda q} + a_{\lambda -q}^+. \tag{5.6.5}$$

在处理电子格林函数曾经引入谱加权函数 $A(\boldsymbol{k},E)$，这里也可以对声子格林函数引入一个谱加权函数

$$B_\lambda(\boldsymbol{q},\omega) \equiv \sum_m \mid \langle m \mid \varphi_{q\lambda}^+ \mid 0\rangle \mid^2 \delta(\omega-\omega_m) - \sum_m \mid \langle m \mid \varphi_{q\lambda} \mid 0\rangle \mid^2 \delta(\omega+\omega_m). \tag{5.6.6}$$

和处理电子格林函数时相似，$D_\lambda(\boldsymbol{q},t)$ 可以用场算符在基态和激发态之间的矩阵元来表示，得到它的傅氏变换与谱加权函数之间的关系

$$D_\lambda(\boldsymbol{q},\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B_\lambda(\boldsymbol{q},\omega')\mathrm{d}\omega'}{\omega-\omega'+\mathrm{i}\delta\mathrm{sgn}\omega'}, \tag{5.6.7}$$

其中 δ 是趋于零的正数. 可以证明谱加权函数正比于声子格林函数虚部，

$$\mathrm{Im}D_\lambda(\boldsymbol{q},\omega) = -\pi B_\lambda(\boldsymbol{q},\omega)\mathrm{sgn}\omega, \tag{5.6.8}$$

所以 D_λ 满足积分关系

$$D_\lambda(\boldsymbol{q},\omega) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{Im}D_\lambda(\boldsymbol{q},\omega')\mathrm{sgn}\omega'\mathrm{d}\omega'}{\omega-\omega'+\mathrm{i}\delta\mathrm{sgn}\omega'}. \tag{5.6.9}$$

对于无相互作用的声子系统（完全简谐晶体），谱加权函数是

$$B_{0\lambda}(\boldsymbol{q},\omega) = \delta[\mid \omega \mid - \omega_\lambda(\boldsymbol{q})]\mathrm{sgn}\omega, \tag{5.6.10}$$

代入(5.6.9)式就得到无相互作用时声子格林函数的表达式

$$D_{0\lambda}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{2\omega_\lambda(\boldsymbol{q})}{\omega^2-\omega_\lambda^2(\boldsymbol{q})+\mathrm{i}\delta}. \tag{5.6.11}$$

在 $T\neq 0$ 时也可定义声子的松原格林函数，对应于(5.6.4)式有

$$D_\lambda^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q},\tau) = -\langle \mathrm{T}_\tau\{A(\boldsymbol{q},\tau)A(-\boldsymbol{q},0)\}\rangle, \tag{5.6.12}$$

$$A(\boldsymbol{q},\tau) \equiv \mathrm{e}^{\tau H}(a_{\lambda q}+a_{\lambda -q}^+)\mathrm{e}^{-\tau H}, \tag{5.6.13}$$

其中 $0\leqslant\tau\leqslant\beta$，$\beta=1/(k_{\mathrm{B}}T)$，以下记 $\hbar=1$. 可以证明声子的松原格林函数对 τ 遵守周期律

$$D_\lambda^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q},\tau) = D_\lambda^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q},\tau+\beta). \tag{5.6.14}$$

因此可作傅氏级数展开

$$D_\lambda^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q},\tau) = \frac{1}{\beta}\sum_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_n\tau}D^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n), \quad \omega_n = \frac{2\pi n}{\beta}. \tag{5.6.15}$$

对于无相互作用的自由声子系统，

$$H = \sum_{\lambda,q}\omega_\lambda(\boldsymbol{q})a_{\lambda q}^+a_{\lambda q}, \tag{5.6.16}$$

利用声子松原格林函数的定义可以得到

$$\begin{aligned} D_{0\lambda}^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q},\tau) = &-\theta(\tau)[(N_{\lambda q}+1)\mathrm{e}^{-\tau\omega_\lambda(q)}+N_{\lambda q}\mathrm{e}^{\tau\omega_\lambda(q)}] \\ &-\theta(-\tau)[N_{\lambda q}\mathrm{e}^{-\tau\omega_\lambda(q)}+(N_{\lambda q}+1)\mathrm{e}^{\tau\omega_\lambda(q)}] \end{aligned}$$

$$=-\mathrm{e}^{-|\tau|\omega_\lambda(\boldsymbol{q})}-2N_{\lambda q}\cosh[\omega_\lambda(\boldsymbol{q})\tau],\tag{5.6.17}$$

其中 $N_{\lambda q}\equiv\langle a_q^+ a_q\rangle=1/[\mathrm{e}^{\beta\omega_\lambda(q)}-1]$. 在频率空间可以得到松原格林函数的具体表达式

$$D_{0\lambda}^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_n)=\int_0^\beta \mathrm{d}\tau \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_n\tau}D_{0\lambda}^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q},\tau)=-\frac{2\omega_\lambda(\boldsymbol{q})}{\omega_n^2+\omega_\lambda^2(\boldsymbol{q})}.\tag{5.6.18}$$

光子也是玻色子,它的格林函数与声子大同小异,可参看文献[4].

§5.7 原子间力模型

晶格振动的频谱取决于原子间的作用力,由(5.2.15)和(5.2.13)两式可得

$$\begin{aligned}\omega_j^2(\boldsymbol{q})&=\sum_{\substack{\kappa,\kappa'\\ \alpha,\alpha'}}e_\alpha^*\left[\kappa\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right]D_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ \kappa\kappa'\end{bmatrix}e_{\alpha'}\left[\kappa'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right]\\ &=\sum_l\sum_{\substack{\kappa,\kappa'\\ \alpha,\alpha'}}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}}e_\alpha^*\left[\kappa\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right]f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix}-l\\ \kappa\kappa'\end{bmatrix}e_{\alpha'}\left[\kappa'\left|\begin{matrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{matrix}\right.\right],\end{aligned}\tag{5.7.1}$$

因此只有在得到原子的力常数或者动力学矩阵后才能进一步计算声子频谱. 在本节中将根据晶体键的特点来介绍几种常用的描述原子间作用力的模型.

一、惰性原子晶体模型

惰性气体元素 Ne,Ar,Kr,Xe 等都在低温下结成面心立方晶体. 只有 He 原子由于原子太轻,零点振动过大,在一般的压强下不能形成固体,只能在高压下结晶成为“量子晶体”,其非简谐效应非常显著,不在这里讨论. 由于惰性原子外层电子形成闭壳层并且整个原子是电中性的,所以原子之间只有范德瓦耳斯吸引力. 两个原子之间的相互作用势的近似形式是

$$\varphi(r)=-\frac{A}{r^6}+\frac{B}{r^n},\tag{5.7.2}$$

其中 r 是两个原子之间的距离,A,B 和 n 是参量. 通常选 $n=12$ 并定义 $\sigma=(B/A)^{1/6}$ 和 $\varepsilon=A^2/(4B)$,将 $\varphi(r)$ 写成

$$\varphi(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right],\tag{5.7.3}$$

称为伦纳德-琼斯(Lennard-Jones, L-J)6-12 势. 整个晶体的势能可写为

$$U=\frac{1}{2}\sum_{l\neq l'}\varphi(|\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_{l'}|),\tag{5.7.4}$$

其中 $\boldsymbol{r}_l$ 是原子的坐标. 动力学矩阵元的一般表达式为

$$D_{\alpha\alpha'}(\boldsymbol{q})=-\frac{1}{2M}\sum_{l\neq 0}f_{\alpha\alpha'}(l)\sin^2\left(\frac{\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}{2}\right),\tag{5.7.5}$$

其中 $f_{\alpha\alpha'}(l)=-\partial^2\varphi/(\partial r_\alpha\partial r_{\alpha'})_{r=R_l}$. 由于 L-J 势是短程势，在计算动力学矩阵元时，通常只需要考虑最近邻原子之间的相互作用.

二、刚性离子模型

对于离子晶体，较早提出的模型是把离子看成刚性小球，每个离子产生的势场都是到其球心距离的函数. 通常把离子之间的势分为库仑势与非库仑势两个部分

$$\varphi(r_{ik})=\varphi^{(C)}(r_{ik})+\varphi^{(R)}(r_{ik}), \tag{5.7.6}$$

其中 $r_{ik}\equiv r\begin{bmatrix} l_i & l_k \\ \kappa_i & \kappa_k \end{bmatrix}$，其中库仑势为

$$\varphi^{(C)}(r_{ik})=\frac{Z_{\kappa_i}Z_{\kappa_k}e^2}{r_{ik}}, \tag{5.7.7}$$

而除库仑势外的排斥势则常近似地表示为“玻恩-迈耶(Born-Mayer)势”

$$\varphi^{(R)}(r_{ik})=b_{ik}e^{-r_{ik}/\rho}, \tag{5.7.8}$$

其中 ρ 是一个常数. 力常数也可写为两部分之和，

$$f_{\alpha\alpha'}(i\quad k)=f_{\alpha\alpha'}^{(R)}\begin{bmatrix} l_i & l_k \\ \kappa_i & \kappa_k \end{bmatrix}+f_{\alpha\alpha'}^{(C)}(i\quad k). \tag{5.7.9}$$

由于 $\varphi^{(R)}(r)$ 是一个短程势，通常用两个参量 A 和 B 来表示它的一级和二级微商，

$$\varphi^{(R)''}(r_{ik})=\frac{b_{ik}}{\rho^2}e^{\frac{-r_{ik}}{\rho}}\equiv\frac{e^2}{2V_a}A_{ik},$$

$$\frac{1}{r_{ik}}\varphi^{(R)'}(r_{ik})=-\frac{b_{ik}}{r_{ik}\rho}e^{\frac{-r_{ik}}{\rho}}=\frac{e^2}{2V_a}B_{ik}, \tag{5.7.10}$$

其中 $f''\equiv\partial^2 f/\partial r^2$，$f'\equiv\partial f/\partial r$，$V_a$ 为晶胞体积，在定义中 r_{ik} 取为 $\begin{bmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{bmatrix}$ 与 $\begin{bmatrix} l_k \\ \kappa_k \end{bmatrix}$ 两个离子间的平衡距离. 利用这两个常数可以推得 $\varphi^{(R)}(r)$ 的力常数

$$f_{\alpha\alpha'}^{(R)}(i\quad k)=-\frac{e^2}{2V_a}\left[(A_{ik}-B_{ik})\frac{r_{ik\alpha}r_{ik\alpha'}}{r_{ik}^2}+\delta_{\alpha\alpha'}B_{ik}\right]. \tag{5.7.11}$$

由晶体整体平移不变性(5.2.6)式，可知

$$f_{\alpha\alpha'}^{(R)}(i\quad i)=-\sum_k{}'f_{\alpha\alpha'}^{(R)}(i\quad k). \tag{5.7.12}$$

对于库仑势的力常数贡献可得

$$f_{\alpha\alpha'}^{(C)}(i\quad k)=Z_{\kappa_i}Z_{\kappa_k}e^2\,\frac{\delta_{\alpha\alpha'}r_{ik}^2-3r_{ik\alpha}r_{ik\alpha'}}{r_{ik}^5}, \tag{5.7.13}$$

及

$$f_{\alpha\alpha'}^{(C)}(i\quad i)=-\sum_k{}'f_{\alpha\alpha'}^{(C)}(i\quad k). \tag{5.7.14}$$

为了得到频谱，考虑离子偏离平衡位置的位移是由某个格波 j 引起，

$$u\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}=\frac{1}{\sqrt{M_\kappa}}u\begin{bmatrix}\kappa \left| \begin{matrix} q \\ j \end{matrix}\right.\end{bmatrix}e^{i\left[q\cdot R\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}-\omega_j(q)t\right]}, \tag{5.7.15}$$

由格波的运动方程(5.2.12)式可得

$$\omega^2 mu = Mu, \tag{5.7.16}$$

其中 m 是一个对角矩阵(称为"质量矩阵"),而 M 则是稍加变化的动力学矩阵

$$M_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} & q & \\ \kappa & & \kappa' \end{bmatrix}=\sum_{l'} f_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}e^{iq\cdot r\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}}, \quad r\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}\equiv R\begin{bmatrix} l' \\ \kappa' \end{bmatrix}-R\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}. \tag{5.7.17}$$

这样,决定频谱的久期方程就是

$$\det\|M(q)-m\omega^2(q)\|=0. \tag{5.7.18}$$

有的文献也常把 M 矩阵表示为两部分

$$M = R + ZCZ, \tag{5.7.19}$$

其中非库仑作用部分的矩阵元是

$$R_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} & q & \\ \kappa & & \kappa' \end{bmatrix}=\sum_{l'} f^{(R)}_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}e^{iq\cdot r\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}}, \tag{5.7.20}$$

而 Z 是一个 $3r\times 3r$ 的矩阵(称为"电荷矩阵")

$$Z_{\alpha\alpha'}(\kappa\quad\kappa') = Z_\kappa\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\kappa\kappa'}, \tag{5.7.21}$$

C 是一个与电荷数量和质量都无关,只反映晶体结构的矩阵,称为"库仑系数矩阵",

$$C_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} & q & \\ \kappa & & \kappa' \end{bmatrix}=\sum_{l'}\Bigg(e^2 r^{-3}\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}\delta_{\alpha\alpha'} - 3r_\alpha\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}r_{\alpha'}\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}r^{-5}\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}\Bigg)e^{iq\cdot r\begin{bmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{bmatrix}}. \tag{5.7.22}$$

由于库仑力不是一个短程力,在矩阵 C 的计算中不能只考虑最近邻的几个原子,因此计算 C 是一个比较复杂的问题. 一个解决这个问题的方法是 Ewald 技术,其基本精神是把 C 中的求和分成两个级数,其中一个级数在坐标空间能很快收敛,而另一个级数在波矢空间很快收敛. 为此对每个点电荷 $Z_\kappa e$ 考虑相应的高斯分布电荷,

$$\rho_\kappa^{(G)}(R) = Z_\kappa e(\eta/\pi)^{3/2}e^{-\eta R^2}, \tag{5.7.23}$$

把这种高斯分布的电荷产生的库仑势写为 $\varphi^{(G)}(R)$. 于是点电荷的库仑势可写成

$$\varphi^{(C)} = \varphi^{(G)} + \varphi^{(H)}, \quad \varphi^{(H)} \equiv \varphi^{(C)} - \varphi^{(G)}. \tag{5.7.24}$$

这样在计算(5.7.22)式矩阵 C 时,对应 $\varphi^{(H)}$ 的级数在坐标空间内收敛很快,而对应于 $\varphi^{(G)}$ 的部分是一个在倒格矢空间收敛很快的级数.

三、其他模型简介

(1) 壳层模型

刚性离子模型有一个很重要的缺点,就是完全忽略了电子壳层与原子核之间可能的相对位移(极化). 为弥补这个缺点,后来有人提出了壳层模型(shell model),Cochran(1959)[5]建议把 $\boldsymbol{M}$ 矩阵修正为

$$\boldsymbol{M}=\boldsymbol{R}+\boldsymbol{ZCZ}-(\boldsymbol{T}+\boldsymbol{ZCY})(\boldsymbol{S}+\boldsymbol{YCY})^{-1}(\boldsymbol{T}^{+}+\boldsymbol{YCZ}), \qquad (5.7.25)$$

这里把每个离子的电荷分为离子实 $\boldsymbol{Z}$ 和壳层 $\boldsymbol{Y}$ 两部分,它们可以相对移动. 而 $\boldsymbol{R}$,$\boldsymbol{S}$,$\boldsymbol{T}$ 分别表示实-实、实-壳、壳-壳之间的非库仑作用,其中实-壳作用 $\boldsymbol{T}$ 还包括同一离子内的作用 k,如图 5.7.1 所示.

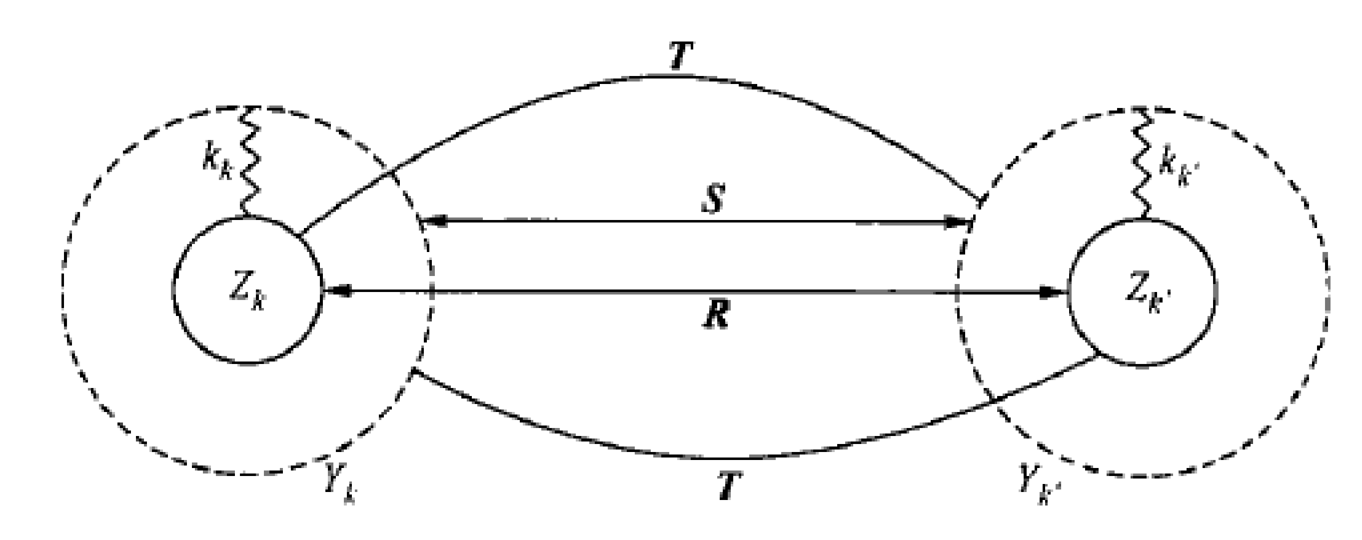


图 5.7.1 壳层模型示意

方程(5.7.25)式是一个半经验性的公式,其中的修正参量 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{Y}$ 等都要从对晶体的宏观实验物理量,如弹性量、介电常数 $\varepsilon(0)$ 和 $\varepsilon(\infty)$ 等的拟合中得出. 对这个公式可以做如下理解:如果用两个联立的方程分别描述整个离子(实)的位移 $\boldsymbol{u}_c$ 和壳的位移 $\boldsymbol{u}_s$,取代原来只描述离子(实)质心运动的方程(5.7.16)式,有

$$\omega_j^2(\boldsymbol{q})m_c\boldsymbol{u}_c\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}=(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{ZCZ})\boldsymbol{u}_c\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}+(\boldsymbol{T}+\boldsymbol{ZCY})\boldsymbol{u}_s\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix},$$

$$\omega_j^2(\boldsymbol{q})m_y\boldsymbol{u}_s\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}=(\boldsymbol{S}+\boldsymbol{YCY})\boldsymbol{u}_s\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}+(\boldsymbol{T}^{+}+\boldsymbol{YCZ})\boldsymbol{u}_c\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}, \qquad (5.7.26)$$

其中 m_c 和 m_y 分别是离子实和外电子壳的质量. 由于离子实质量远大于电子质量,可以令 $m_c=m$ 并取 $m_y=0$,将两式合并即得到(5.7.25)式.

(2) 绝热键荷模型

在共价晶体(Ge,Si,Ⅲ-Ⅴ化合物等)中以原子核为中心的壳并不能很好地描述电荷分布. 于是为了考虑共价键晶体中电子分布对声子频谱的影响,Weber(1977)[6]提出了绝热键荷模型(adiabatic bond charge model, ABCM). 在这个模型中,共价键和离子实被当作两个独立的对象来考虑,共价键的质量正比于电子质量,可近似为零. 它们的运动方程与(5.7.26)式类似

$$m\omega^2\boldsymbol{u}=\left[\boldsymbol{R}+4\frac{(Ze)^2}{\varepsilon}\boldsymbol{C}_R\right]\boldsymbol{u}+\left[\boldsymbol{T}-2\frac{(Ze)^2}{\varepsilon}\boldsymbol{C}_T\right]\boldsymbol{v},$$

$$0=\left[\boldsymbol{T}^{+}-2\frac{(Ze)^{2}}{\varepsilon}\boldsymbol{C}_{T}^{+}\right]\boldsymbol{u}+\left[\boldsymbol{S}+\frac{(Ze)^{2}}{\varepsilon}\boldsymbol{C}_{S}\right]\boldsymbol{v}\,, \tag{5.7.27}$$

其中 m 是离子质量，$-Ze$ 是键上的电荷，ε 是介电常数，$\boldsymbol{u}$ 和 $\boldsymbol{v}$ 分别是离子实和键荷的位移，$\boldsymbol{R}$，$\boldsymbol{T}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 分别是描述实与实、实与键荷、键荷与键荷之间短程的相互作用的动力学矩阵，而 $\boldsymbol{C}_R$，$\boldsymbol{C}_T$ 和 $\boldsymbol{C}_S$ 则分别表示相应的库仑作用矩阵. 对于每个离子实周围有 4 个键，每个离子实的电荷为 $2Ze$. 它们的关系如图 5.7.2 所示.

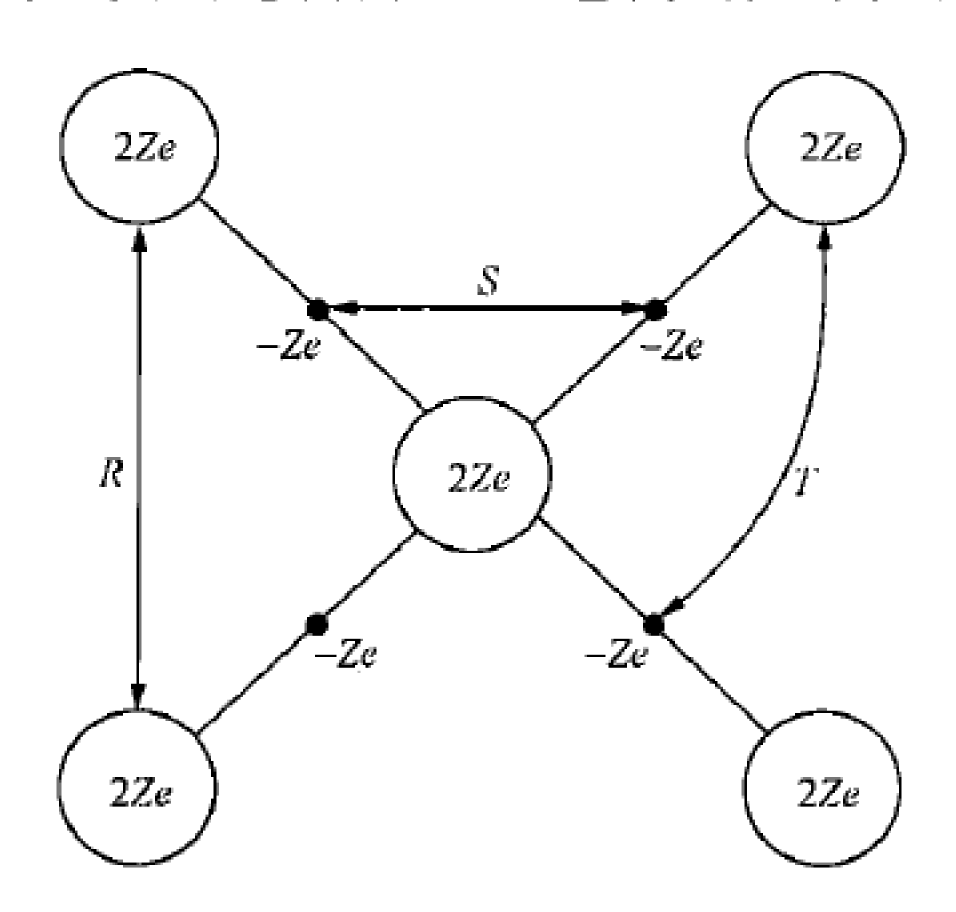


图 5.7.2　绝热键荷模型示意

(3) 金属中的声子(均匀电子背景)

在金属晶体，外层电子可以在整个晶体中运动，形成金属键. 如果只单纯考虑离子实，则由于相距较远，它们之间的短程排斥力与库仑力相比可以略去不计. 如果把离子实系统看成平均密度为 ρ_c 的带电 $+Ze$ 的点电荷构成的气体，并且把外层电子看成是均匀分布的负电荷背景，从第二章的讨论可知离子实系统的集体激发是等离体子，在长波极限下其频率为

$$\omega_b^2(q\to 0)\sim 4\pi\rho_c\,\frac{(Ze)^2}{M}. \tag{5.7.28}$$

但是这种考虑和真实金属的情况存在着差距，主要是因为外层电子的密度分布有涨落，电子和离子实的相互作用会影响声子的频率，在第六章将详细介绍这个问题.

参 考 文 献

[1] Born M, Oppenheimer J R. Ann. Phys., 1927, 84: 457.

[2] Bruesch P. Phonons: Theory and Experiments I, Springer, New York, 1982.

[3] Liebfried G, Ludwig W. Solid State Physics, 1961, 12: 276.

[4] Maham G D. Many-Particle Physics, Plenum, New York, 1981: § 2.3, § 2.9, § 3.2.

[5] Cochran W. Proc. R. Soc., 1959, A: 253, 260.
[6] Weber W. Phys. Rev., 1977. B15: 4789.

第五章习题

(1) 什么叫绝热近似？它的依据是什么？

(2) 利用动力学矩阵的普遍性质证明任何稳定的晶体中有且只有三支声学支格波.

(3) 证明：光学模格波的频谱在布里渊区中心及边界法向方向上有 $\partial\omega(q)/\partial q=0$.

(4) 有一个由两种原子组成的晶格，试提出一种模型来近似地描述其声子色散关系，并写出晶格比热的近似表达式.

(5) 据你分析，晶态石英和非晶态石英的热导率应该哪一个比较大？为什么？

(6) 在简谐近似下，给出晶体中原子偏离平衡位置的平均幅度，即 $\left\langle u_\alpha^2\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}\right\rangle$.

(7) 利用对松原频率进行求和的方法，对松原格林函数(5.6.18)式进行频率求和.

(8) 计算 Ewald 方法中高斯电荷分布(5.7.23)式所产生的电场(提示：利用泊松方程，在波矢空间计算)，并计算它在波矢较大时的渐近形式，以及在波矢很小时它与库仑势之差.

第六章　类声子元激发与相互作用

上一章讲到，声子是一种有相互作用的离子实体系的玻色型元激发（振动）．类似的体系，例如有相互作用的电子系统、自旋系统等，也各有相应的玻色型元激发，与声子有不少共同之处．这些元激发还可能与其他类型的元激发耦合，形成新的物理现象．本章将讨论这些问题，首先来看比较简单的离子晶体．

§6.1　离子晶体中的极化激元

一、长光学波的宏观分析

离子晶体中存在着光学模格波，玻恩（Born）和黄昆[1]首先提出用宏观极化场来研究长光学波的性质．虽然这是一种建立在传统电动力学和简单离子极化模型基础上的经典处理方法，但是它比较准确地描述了长光学波的性质．

设晶体中每个晶胞只包含一对离子，各带电荷 $+Ze$ 和 $-Ze$，可以把它们偏离平衡位置的位移记为 $\boldsymbol{u}_+$ 和 $\boldsymbol{u}_-$，这样每个晶胞内有电偶极矩 $Ze(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)$．对于长波振动，可以认为在距离较近的晶胞内 $\boldsymbol{u}_+$ 和 $\boldsymbol{u}_-$ 是空间均匀的，因此可定义晶体的这种极化强度

$$\boldsymbol{P}_u=\frac{1}{V_a}Ze(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-),\qquad(6.1.1)$$

这里 V_a 是晶胞体积．除此以外，正、负离子本身也可能在电场中极化，设其极化率分别为 α_+ 和 α_-，则与之相应的极化强度应为

$$\boldsymbol{P}_\alpha=\frac{1}{V_a}(\alpha_+\boldsymbol{E}_{\text{eff}}^{(+)}+\alpha_-\boldsymbol{E}_{\text{eff}}^{(-)}),\qquad(6.1.2)$$

其中 $\boldsymbol{E}_{\text{eff}}^{(+)}$ 和 $\boldsymbol{E}_{\text{eff}}^{(-)}$ 分别为正、负离子所感受到的有效电场强度．

有效电场强度包括两部分，即外电场的强度和所有其他晶胞内的离子极化产生的总电场强度．后者可通过电动力学中的一个结论来估算，对于一个介电性质各向同性的球体，当外电场的强度为 $\boldsymbol{E}$ 并且球内各处极化强度为 $\boldsymbol{P}$ 时，球形介质对球心电场强度的贡献应为 $4\pi\boldsymbol{P}/3$．因此可以近似得到每个晶胞内离子感受到的有效电场强度，

$$\boldsymbol{E}_{\text{eff}}=\boldsymbol{E}+\frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P}.\qquad(6.1.3)$$

对于长波振动，每个晶胞内正、负离子所感受到的有效电场强度基本是相同的，这里不再区别处理. 从以上讨论可以得到晶体的总极化强度 $\boldsymbol{P}$ 应该是

$$\boldsymbol{P}=\boldsymbol{P}_u+\boldsymbol{P}_\alpha=\frac{Ze}{V_a}(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)+\frac{1}{V_a}(\alpha_++\alpha_-)\left(\boldsymbol{E}+\frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P}\right), \tag{6.1.4}$$

所以晶体的极化强度是外电场和离子偏离平衡位置位移的函数，

$$\boldsymbol{P}=\frac{1}{V_a-\frac{4\pi}{3}(\alpha_++\alpha_-)}[Ze(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)+(\alpha_++\alpha_-)\boldsymbol{E}]. \tag{6.1.5}$$

长光学支格波描述的实际上是每个晶胞中两个离子间的相对运动，在简谐近似下可以近似地认为两个离子间的作用力是弹性恢复力，这样可以得到两个离子的运动方程

$$\left.\begin{aligned} M_+\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{u}_+}{\mathrm{d}t^2}&=-k(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)+Ze\boldsymbol{E}_{\mathrm{eff}},\\ M_-\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{u}_-}{\mathrm{d}t^2}&=k(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)-Ze\boldsymbol{E}_{\mathrm{eff}},\end{aligned}\right\} \tag{6.1.6}$$

其中 k 是弹性恢复力系数. 把(6.1.3)式代入(6.1.6)式并引入约化质量

$$\overline{M}=\frac{M_+M_-}{M_++M_-}, \tag{6.1.7}$$

就可以把(6.1.6)式化为一个描述质心运动的方程以及相对运动的方程，后者为

$$\begin{aligned}\overline{M}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)&=-k(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)+Ze\left(\boldsymbol{E}+\frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P}\right)\\ &=\left[-k+\frac{\frac{4\pi}{3}(Ze)^2}{V_a-\frac{4\pi}{3}(\alpha_++\alpha_-)}\right](\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)+\frac{Ze\boldsymbol{E}}{V_a-\frac{4\pi}{3}(\alpha_++\alpha_-)}.\end{aligned} \tag{6.1.8}$$

可以引进新的变量和参数来简化前面的方程. 定义矢量

$$\boldsymbol{W}\equiv(\boldsymbol{u}_+-\boldsymbol{u}_-)\sqrt{\frac{\overline{M}}{V_a}}, \tag{6.1.9}$$

则(6.1.5)和(6.1.8)两方程可以写成如下的方程组

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{P}&=b_{21}\boldsymbol{W}+b_{22}\boldsymbol{E},\\ \frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{W}}{\mathrm{d}t^2}&=b_{11}\boldsymbol{W}+b_{12}\boldsymbol{E},\end{aligned}\right\} \tag{6.1.10}$$

其中
$$b_{11}=-\frac{k}{\overline{M}}+\frac{\frac{4\pi}{3}\frac{(Ze)^2}{\overline{M}V_a}}{1-\frac{4\pi}{3}\frac{\alpha_++\alpha_-}{V_a}},\quad b_{22}=\frac{\frac{\alpha_++\alpha_-}{V_a}}{1-\frac{4\pi}{3}\frac{\alpha_++\alpha_-}{V_a}},$$

$$b_{12}=b_{21}=\frac{\dfrac{Ze}{\sqrt{MV_a}}}{1-\dfrac{4\pi}{3}\dfrac{\alpha_{+}+\alpha_{-}}{V_a}}. \tag{6.1.11}$$

现在从这些关系式出发来讨论长光学波的性质.首先来看静电情况，当外场恒定时，离子实位置相对静止，$\mathrm{d}^2\boldsymbol{W}/\mathrm{d}t^2=0$，由(6.1.10)式可得

$$\boldsymbol{P}=b_{12}\boldsymbol{W}+b_{22}\boldsymbol{E}=\left(b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}}\right)\boldsymbol{E}. \tag{6.1.12}$$

也就是说，晶体的静电介电常数 $\varepsilon(0)$ 应满足关系式

$$\frac{\varepsilon(0)-1}{4\pi}=b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}}. \tag{6.1.13}$$

另一方面，当外来场的频率远高于格波频率时，晶格位移不可能跟上外来场，于是应当有 $\boldsymbol{W}=0$，可以略去离子实位移对极化场的贡献，得到

$$\boldsymbol{P}=b_{22}\boldsymbol{E},$$

即高频介电常数 $\varepsilon(\infty)$ 应满足

$$\frac{\varepsilon(\infty)-1}{4\pi}=b_{22}. \tag{6.1.14}$$

因此，晶体的静电介电常数与高频介电常数间有关系式

$$-\frac{b_{12}^2}{b_{22}}=\frac{1}{4\pi}[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)]. \tag{6.1.15}$$

虽然能从方程(6.1.10)式得到长光学波静电和高频的性质，但是如果要进一步考虑格波的频率，就需要利用电动力学中描述电磁场运动的结果.如果同时考虑电场所满足的高斯方程，$\nabla\cdot(\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P})=0$，代入(6.1.10)式得到

$$\nabla\cdot\boldsymbol{W}=-\frac{1+4\pi b_{22}}{4\pi b_{12}}\nabla\cdot\boldsymbol{E}. \tag{6.1.16}$$

静电场是无旋的，$\nabla\times\boldsymbol{E}=0$，也就是说静电场只有纵向分量.可以把矢量 $\boldsymbol{W}$ 分成纵波和横波两部分，$\boldsymbol{W}=\boldsymbol{W}_{\mathrm{L}}+\boldsymbol{W}_{\mathrm{T}}$，满足 $\nabla\cdot\boldsymbol{W}_{\mathrm{T}}=0$，$\nabla\times\boldsymbol{W}_{\mathrm{L}}=0$.显然有

$$\nabla\cdot\boldsymbol{W}_{\mathrm{L}}=-\frac{1+4\pi b_{22}}{4\pi b_{12}}\nabla\cdot\boldsymbol{E}, \tag{6.1.17}$$

其解为

$$\boldsymbol{W}_{\mathrm{L}}=-\frac{1+4\pi b_{22}}{4\pi b_{12}}\boldsymbol{E}.$$

这样由(6.1.10)式就可以得到方程组

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{W}_{\mathrm{L}}}{\mathrm{d}t^2}&=\left(b_{11}-\frac{4\pi b_{12}^2}{1+4\pi b_{22}}\right)\boldsymbol{W}_{\mathrm{L}},\\ \frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{W}_{\mathrm{T}}}{\mathrm{d}t^2}&=b_{11}\boldsymbol{W}_{\mathrm{T}}.\end{aligned}\right\} \tag{6.1.18}$$

从这个方程组可以看出离子在纵向和横向分别按照不同的固定频率振动. 利用(6.1.13)和(6.1.14)两式就可以进一步得到

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{W}_\mathrm{L}}{\mathrm{d}t^2} &= -\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}\omega_0^2\boldsymbol{W}_\mathrm{L},\\ \frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{W}_\mathrm{T}}{\mathrm{d}t^2} &= -\omega_0^2\boldsymbol{W}_\mathrm{T},\end{aligned}\right\} \tag{6.1.19}$$

其中

$$\omega_0^2 \equiv -b_{11}. \tag{6.1.20}$$

显然,长光学支的纵波频率 ω_L 与横波的频率 ω_T 满足很简单的关系式,即

$$\omega_\mathrm{T}^2 = \omega_0^2, \quad \omega_\mathrm{L}^2 = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}\omega_0^2, \quad \frac{\omega_\mathrm{L}}{\omega_\mathrm{T}} = \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}, \tag{6.1.21}$$

这些关系式称为 Lyddane-Sachs-Teller(LST)关系式[2].

这样,方程(6.1.10)式中的几个唯象系数用晶体的宏观量来表达就是

$$b_{11} = -\omega_0^2, \quad b_{22} = \frac{1}{4\pi}[\varepsilon(\infty)-1], \quad b_{12} = b_{21} = \omega_0\sqrt{\frac{1}{4\pi}[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)]}. \tag{6.1.22}$$

二、普遍情况

在 LST 关系式的推导中,电场被当作静电场来处理,略去了它的旋度,没有考虑到电磁波的传播. 但是要得到在一般频率下长光学波的性质,除了考虑晶格振动方程外,还需要考虑能够完整描述电磁场变化的麦克斯韦方程组,构成以下方程组:

$$\left.\begin{aligned}&\nabla\cdot\boldsymbol{H} = 0,\\ &\nabla\cdot(\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}) = 0,\\ &\nabla\times\boldsymbol{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}),\\ &\nabla\times\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{H}}{\partial t},\\ &\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{W}}{\mathrm{d}t^2} = b_{11}\boldsymbol{W}+b_{12}\boldsymbol{E},\\ &\boldsymbol{P} = b_{12}\boldsymbol{W}+b_{22}\boldsymbol{E}.\end{aligned}\right\} \tag{6.1.23}$$

这是一组线性齐次的偏微分方程组,我们关心的是波动形式的解,即待求矢量为

$$\boldsymbol{V} = \boldsymbol{V}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}, \tag{6.1.24}$$

其中 $\boldsymbol{V}$ 代表 $\boldsymbol{W},\boldsymbol{P},\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{H}$. 代入(6.1.23)式就得

$$\left.\begin{aligned} &\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{H}_0=0,\\ &\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{E}_0+4\pi\boldsymbol{P}_0)=0,\\ &\boldsymbol{q}\times\boldsymbol{H}_0=-\frac{\omega}{c}(\boldsymbol{E}_0+4\pi\boldsymbol{P}_0),\\ &\boldsymbol{q}\times\boldsymbol{E}_0=\frac{\omega}{c}\boldsymbol{H}_0,\\ &-\omega^2\boldsymbol{W}_0=b_{12}\boldsymbol{W}_0+b_{22}\boldsymbol{E}_0,\\ &\boldsymbol{P}_0=b_{12}\boldsymbol{W}_0+b_{22}\boldsymbol{E}_0. \end{aligned}\right\}\tag{6.1.25}$$

由上面最后两式可得

$$\boldsymbol{P}_0=\left(-\frac{b_{12}^2}{b_{11}+\omega^2}+b_{22}\right)\boldsymbol{E}_0,\tag{6.1.26}$$

再代入(6.1.25)第二式得到

$$(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{E}_0)\left(1+4\pi b_{22}-\frac{4\pi b_{12}^2}{\omega^2+b_{11}}\right)=0.\tag{6.1.27}$$

这里可以有两种情况：

(a) 纵波：

$$\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{E}_0\neq 0,$$

这样为满足(6.1.27)式就必须有

$$1+4\pi b_{22}-\frac{4\pi b_{12}^2}{\omega^2+b_{11}}=0.\tag{6.1.28}$$

把前面已证明过的关系式(6.1.13)—(6.1.15)式代进来，对纵波就得到和 LST 相同的结果(6.1.21 式)

$$\omega_{\mathrm{L}}^2=\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}\omega_0^2.$$

(b) 横波：

$$\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{E}_0=0,\tag{6.1.29}$$

由(6.1.25)式的中间两个式子，就得到 $\boldsymbol{q},\boldsymbol{E}_0,\boldsymbol{H}_0$ 这三个矢量是必须互相垂直的，且有

$$qE_0=\frac{\omega}{c}H_0,$$

$$qH_0=\frac{\omega}{c}\left(1+4\pi b_{22}-4\pi\frac{b_{12}^2}{b_{11}+\omega^2}\right)E_0.$$

因此就可以推得频率满足的方程

$$\frac{c^2}{\omega^2}q^2=1+4\pi b_{22}-4\pi\frac{b_{12}^2}{b_{11}+\omega^2}=\varepsilon(\infty)+\frac{\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)}{\omega_0^2-\omega^2}\omega_0^2.\tag{6.1.30}$$

这个方程的解对应横光学波的两个频率 $\omega_{\pm}(q)$，

$$\omega_{\pm}^{2}(q)=\frac{1}{2\varepsilon(\infty)}\left[\varepsilon(0)\omega_{0}^{2}+c^{2}q^{2}\pm\sqrt{(\varepsilon(0)\omega_{0}^{2}+c^{2}q^{2})^{2}-4\omega_{0}^{2}c^{2}q^{2}\varepsilon(\infty)}\right],\tag{6.1.31}$$

它们的色散关系式可以用图 6.1.1 来表示.

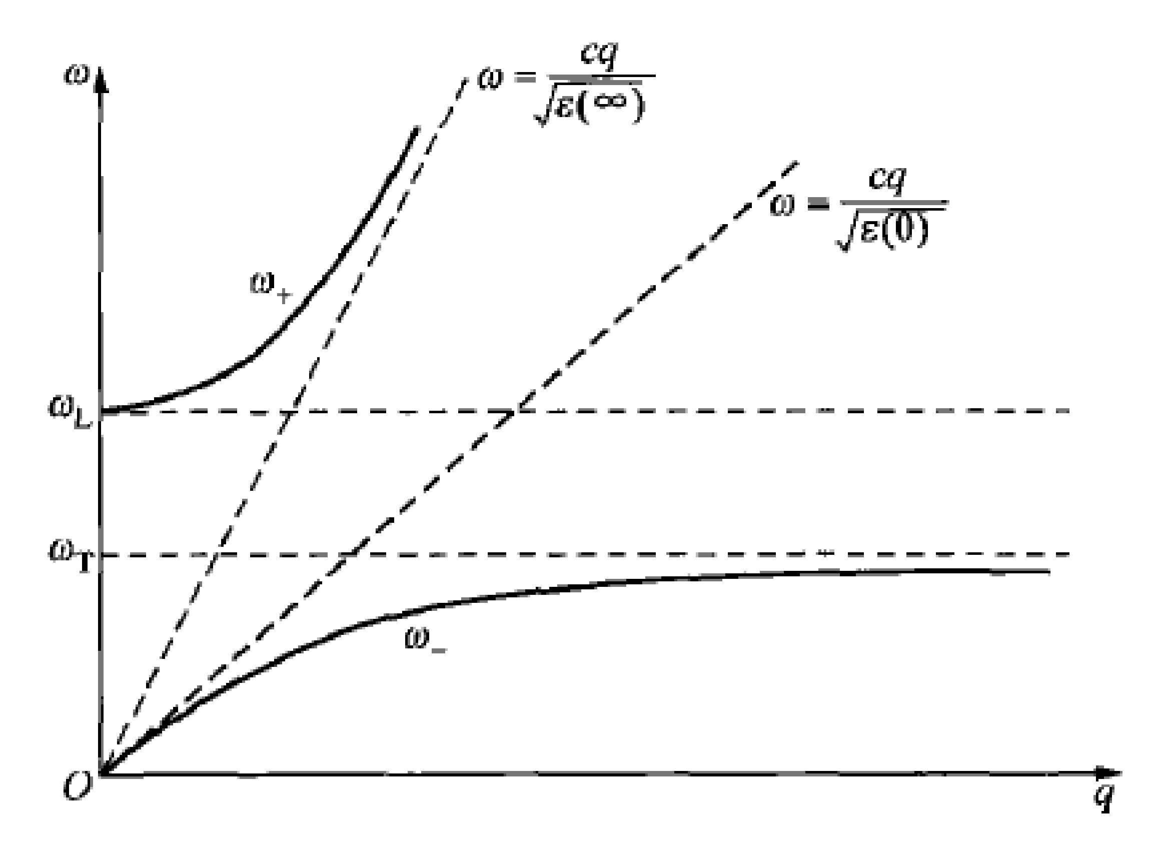


图 6.1.1 极化激元的色散关系

当波矢大小 $q\to 0$ 时,这两个横波解之一趋于零,即

$$\omega_{-}\to\frac{cq}{\sqrt{\varepsilon(0)}},$$

对应的是介质中的低频电磁波;而另一解趋于纵波频率

$$\omega_{+}\to\omega_{0}\sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}=\omega_{\mathrm{L}},$$

说明在长波极限下横光学模格波和纵光学模格波具有相同的频率,这与 LST 近似中的结果不同,后者对长波段的横光学模格波描述过于简单. 当波矢 q 非常大时,有

$$\omega_{-}\to\omega_{0}=\omega_{\mathrm{T}},$$

说明短波横光学模格波的频率与 LST 近似中的结果相同;而

$$\omega_{+}\to\frac{cq}{\sqrt{\varepsilon(\infty)}},$$

对应的是介质中的高频电磁波. 在波长的中间地段电磁波与格波的运动模式混合,被称为极化激元(polariton).

从以上的结果可以得出介电函数随频率的变化,如图 6.1.2 所示,

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega)&=1+4\pi\frac{P}{E}=1+4\pi\left[b_{22}-\frac{b_{12}^{2}}{b_{11}+\omega^{2}}\right]\\&=\varepsilon(\infty)+\frac{\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)}{\omega_{0}^{2}-\omega^{2}}\omega_{0}^{2}=\varepsilon(\infty)\frac{\omega_{\mathrm{L}}^{2}-\omega^{2}}{\omega_{\mathrm{T}}^{2}-\omega^{2}}.\end{aligned}\tag{6.1.32}$$

在 $\omega_0<\omega<\omega_{\mathrm{L}}$ 的区间,介电函数为负值,这正对应着图 6.1.1 中所示频谱 $\omega(q)$ 的

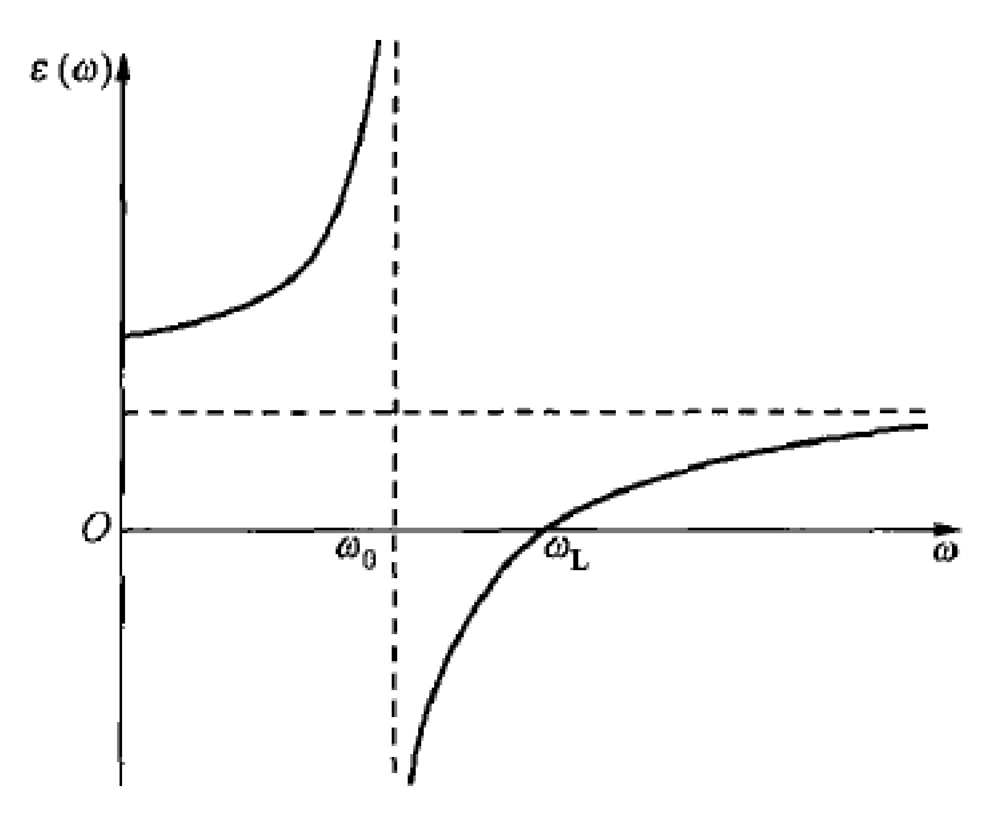


图 6.1.2　介电函数随频率变化

禁区. 利用垂直入射光的反射率表达式

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \tag{6.1.33}$$

可得在负介电系数范围有

$$R(\omega) = 1, \tag{6.1.34}$$

即发生全反射,垂直入射的光被禁止进入晶体.

如果考虑非简谐作用,会有格波劈裂或合成等过程,晶体会吸收光而产生热量,离子在振动时会受到黏滞阻力的作用,在描述矢量 $\boldsymbol{W}$ 的运动方程中应加进一项损耗项,

$$\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{W}}{\mathrm{d}t^2} = b_{11}\boldsymbol{W} + b_{12}\boldsymbol{E} - \gamma\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{W}}{\mathrm{d}t}. \tag{6.1.35}$$

将其代入(6.1.23)式,有

$$\frac{c^2q^2}{\omega^2} = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\omega_0^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\gamma\omega}\omega_0^2. \tag{6.1.36}$$

从这个方程的解可以看出极化激元的频率一般有虚部,说明它的寿命有限. 考虑非简谐作用后可以得到新的介电函数

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\omega_0^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\gamma\omega}\omega_0^2, \tag{6.1.37}$$

如图 6.1.3 所示,其虚部与实部分别为

$$\mathrm{Im}[\varepsilon(\omega)] = \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\omega_0^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2},$$

$$\mathrm{Re}[\varepsilon(\omega)] = \varepsilon(\infty) + \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}.$$

与图 6.1.2 相比,可以看出介电函数在 ω_0 的奇异点消失,取而代之的是介电函数虚部的一个峰. 在原来的"禁区" $\omega_T < \omega < \omega_L$,介电函数的实部依然是负的,但是它有

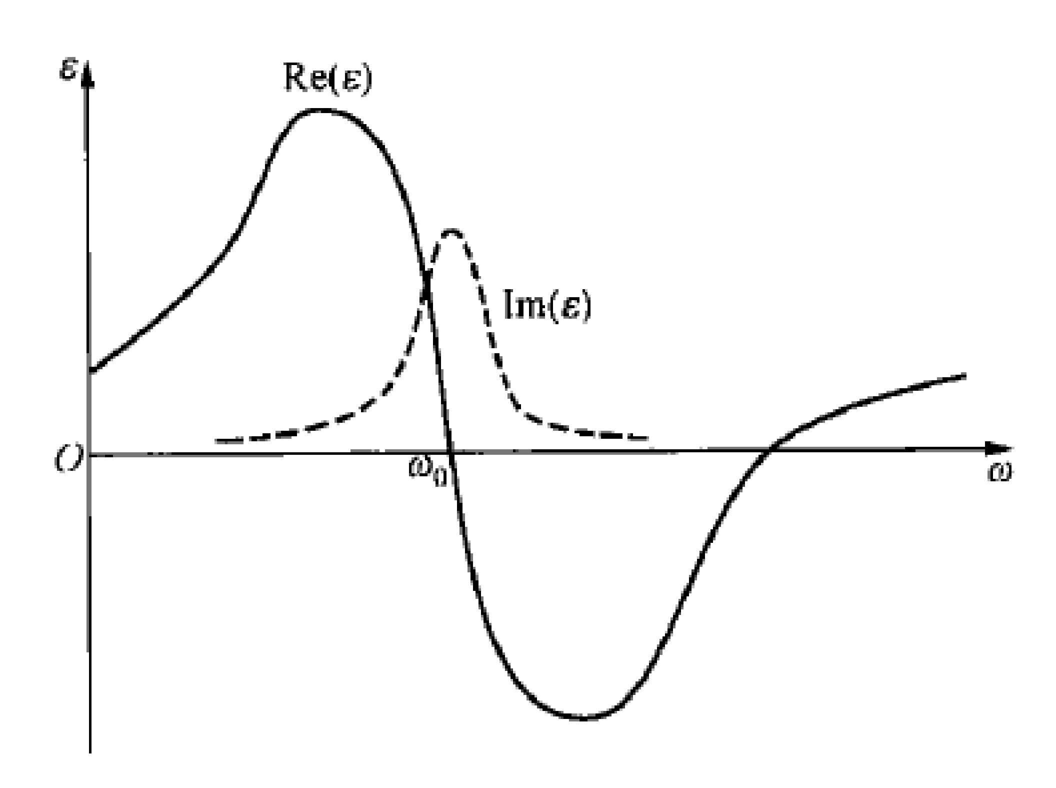


图 6.1.3　有损耗时的介电函数示意

较大的虚部，说明非简谐作用使晶体不再对光进行全发射，而是对投射光进行吸收. 吸收来的光能量通过非简谐作用被用来激发更多的格波，产生热量而消耗掉.

§6.2　极　化　子

在离子晶体和共价晶体中，如果出现了载流子（导带电子或满带空穴），它们产生的库仑场将引起晶格的极化，形成一个极化场. 载流子与极化场的结合称为"极化子"（polaron），本节将讨论这个问题.

首先来看一个传导电子与纵向光学支（LO）声子的耦合. 根据（5.3.3）式，在长波近似下 LO 声子的位移场可写为

$$\boldsymbol{u}_+(\boldsymbol{r})-\boldsymbol{u}_-(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N\overline{M}}}\sum_q \boldsymbol{e}_q Q_q \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}=\sqrt{\frac{\hbar}{2N\overline{M}\omega_\mathrm{L}}}\sum_q \boldsymbol{e}_q(a_q\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}+a_q^+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}),\tag{6.2.1}$$

在此我们略去了 ω_L 与 $\boldsymbol{q}$ 的关系. 由上节（6.1.9）式得

$$\boldsymbol{W}(\boldsymbol{r})=\sqrt{\frac{\overline{M}}{V_a}}[\boldsymbol{u}_+(\boldsymbol{r})-\boldsymbol{u}_-(\boldsymbol{r})]=\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\mathrm{L}V}}\sum_q \boldsymbol{e}_q(a_q\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}+a_q^+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}),\tag{6.2.2}$$

再由（6.1.17）式所给出的电场强度与 $\boldsymbol{W}$ 的关系，可以得到 LO 声子极化电场的二次量子化形式

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})=-\frac{4\pi F}{\sqrt{V}}\sum_q \boldsymbol{e}_q(a_q\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}+a_q^+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}),\tag{6.2.3}$$

其中常数 F 可以从（6.1.21），（6.1.22），（6.1.13）和（6.1.4）四式定出

$$F=\sqrt{\frac{\hbar\omega_\mathrm{L}}{8\pi}\left[\frac{1}{\varepsilon(\infty)}-\frac{1}{\varepsilon(0)}\right]}.\tag{6.2.4}$$

如果设电场的势为

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_{q}(\phi_q e^{iq\cdot r} + \phi_q^+ e^{-iq\cdot r}), \tag{6.2.5}$$

则有

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = -\nabla\phi(\boldsymbol{r}) = -i\sum_{q}\boldsymbol{q}(\phi_q e^{iq\cdot r} - \phi_q^+ e^{-iq\cdot r}). \tag{6.2.6}$$

与(6.2.3)式比较，可以得到

$$\phi_q = -i\frac{4\pi F}{q^2\sqrt{V}}(\boldsymbol{e}_q\cdot\boldsymbol{q})a_q,\quad \phi_q^+ = i\frac{4\pi F}{q^2\sqrt{V}}(\boldsymbol{e}_q\cdot\boldsymbol{q})a_q^+, \tag{6.2.7}$$

以及

$$\phi(\boldsymbol{r}) = -\frac{4\pi iF}{\sqrt{V}}\sum_{q}\frac{\boldsymbol{e}_q\cdot\boldsymbol{q}}{q^2}(a_q e^{iq\cdot r} - a_q^+ e^{-iq\cdot r}). \tag{6.2.8}$$

一个电子在 $\boldsymbol{r}$ 处与 LO 声子场的库仑作用的势能为 $-e\phi(\boldsymbol{r})$，因此电子与 LO 声子的相互作用哈密顿量为

$$\begin{aligned} H_{ep} &= -e\int\psi^+(\boldsymbol{r})\phi(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})d^3r \\ &= \frac{i4\pi eF}{\sqrt{V}}\sum_{k,k',q}\frac{\boldsymbol{e}_q\cdot\boldsymbol{q}}{q^2}\Big[a_q c_{k'}^+ c_k\int e^{i(k+q-k')\cdot r}u_{k'}^*(\boldsymbol{r})u_k(\boldsymbol{r})d^3r \\ &\quad - a_q^+ c_{k'}^+ c_k\int e^{i(k-q-k')\cdot r}u_{k'}^*(\boldsymbol{r})u_k(\boldsymbol{r})d^3r\Big]. \end{aligned} \tag{6.2.9}$$

由此式的空间积分可以得出动量守恒条件

$$\boldsymbol{k} \pm \boldsymbol{q} - \boldsymbol{k}' = \boldsymbol{B}_n, \tag{6.2.10}$$

其中 $\boldsymbol{B}_n$ 为倒格矢. 如果对 $u_k(\boldsymbol{r})$ 取自由电子近似，并且只考虑 $\boldsymbol{B}_n=0$ 的过程则有

$$H_{ep} = \frac{i4\pi eF}{\sqrt{V}}\sum_{k,q}\frac{\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{q}}{q^2}(a_q c_{k+q}^+ c_k - a_q^+ c_{k-q}^+ c_k). \tag{6.2.11}$$

这种电子与 LO 声子的结合称为"极化子"，它的能谱和有效质量与单独的电子不同，Fröhlich 把这样系统的整个哈密顿量写为

$$H = H_e + H_p + H_{ep}, \tag{6.2.12}$$

其中 H_{ep}为(6.2.11)式，H_e 为载流子部分的哈密顿量，H_p 为声子部分的哈密顿量，近似有 $H_p = \sum_q \hbar\omega_L a_q^+ a_q$. 这种形式的哈密顿量被称为 Fröhlich 哈密顿量[3].

当 H_{ep}比较小时，电子与极化场的耦合弱，极化子松散，被称为大极化子，又叫做 Fröhlich 极化子. 此时，可以把 H_{ep}当作微扰部分来处理，而非微扰的哈密顿量为

$$H_0 = H_e + H_p. \tag{6.2.13}$$

如果把一个波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的导带电子的状态以 $|\boldsymbol{k}\rangle$表示，把 n 个波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的 LO 声子态写为 $|n(\boldsymbol{q})\rangle$，由于在 H_p 的基态上声子数目为零，可以把含有一个 $\boldsymbol{k}$ 电子的 H_0 基

态表示为

$$|\boldsymbol{k},0\rangle \equiv |\boldsymbol{k}\rangle \otimes |0(\boldsymbol{q})\rangle. \tag{6.2.14}$$

再把电子与声子的作用作为微扰，$H' = H_{\mathrm{ep}}$，这样一阶近似状态就是

$$|\boldsymbol{k},0\rangle^{(1)} = |\boldsymbol{k},0\rangle + \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{\langle \boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},1(\boldsymbol{q}) \mid H_{\mathrm{ep}} \mid \boldsymbol{k},0(\boldsymbol{q})\rangle}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \hbar\omega_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{q})} |\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},1(\boldsymbol{q})\rangle, \tag{6.2.15}$$

其中 $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2/(2m_{\mathrm{b}})$是不考虑微扰时电子的能量，$m_{\mathrm{b}}$ 是此时电子的有效质量，也被称为“裸”电子质量. 由于考虑的初态为“声子真空”，所以(6.2.15)式中只有发射声子项的矩阵元.

准确到二阶的电子能量为

$$E_k = \varepsilon_k + \sum_{\boldsymbol{q}} \frac{|\langle \boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},1(\boldsymbol{q}) \mid H_{\mathrm{ep}} \mid \boldsymbol{k},0(\boldsymbol{q})\rangle|^2}{\varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \hbar\omega_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{q})}. \tag{6.2.16}$$

由(6.2.11)式可知

$$|\langle \boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},1(\boldsymbol{q}) \mid H_{\mathrm{ep}} \mid \boldsymbol{k},0(\boldsymbol{q})\rangle|^2 = \frac{1}{V}\left(\frac{4\pi eF}{q^2}\right)^2, \tag{6.2.17}$$

因此得到电子能量为

$$E_k = \varepsilon_k + \frac{(4\pi eF)^2}{2\pi^3}\int \frac{\mathrm{d}^3 q}{q^2} \frac{1}{\dfrac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{b}}}(2\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{q} - \hbar\omega_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{q})}. \tag{6.2.18}$$

当 k 比较小时，可将被积函数按 k 展开取到二级，得到能量的修正项为

$$E_k - \varepsilon_k = -\alpha\left[\hbar\omega_{\mathrm{L}} + \frac{1}{6}\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\mathrm{b}}}\right)\right], \tag{6.2.19}$$

其中 α 是无量纲的耦合常数，

$$\alpha \equiv \frac{(4\pi eF)^2}{(2\pi)^3\,\hbar\omega_{\mathrm{L}}}\int \frac{\mathrm{d}^3 q}{q^2} \frac{1}{\hbar\omega_{\mathrm{L}} + \dfrac{\hbar^2 q^2}{2m_{\mathrm{b}}}} = \frac{e^2}{2\,\hbar\omega_{\mathrm{L}}}\sqrt{\frac{2m_{\mathrm{b}}\omega_L}{\hbar}}\left[\frac{1}{\varepsilon(\infty)} - \frac{1}{\varepsilon(0)}\right]. \tag{6.2.20}$$

这样就得到极化子能量为

$$E_k = -\alpha\,\hbar\omega_{\mathrm{L}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \tag{6.2.21}$$

说明由于电子和声子极化场的耦合，导带底能量降低了 $\alpha\,\hbar\omega_{\mathrm{L}}$，而有效质量则变为

$$m^* = \frac{m_{\mathrm{b}}}{1-\frac{\alpha}{6}}, \tag{6.2.22}$$

它称为“极化子的有效质量”.

由表 6.2.1 可以看出，对于多数半导体耦合常数 $\alpha \ll 1$，电子与极化场的耦合较

表 6.2.1 一些离子晶体和半导体的 α 值

物质	NaF	NaCl	NaBr	NaI	AgCl	AgBr	ZnO	PbS	GaAs	InSb
α 值	6.3	5.5	5.0	4.8	1.7	1.6	0.85	0.16	0.06	0.014

弱，满足大极化子的条件，上面的微扰处理方法是适用的. 但是对于 α 值很大（耦合强）的离子晶体来说，这里讲的微扰处理方法就不适用了，此时的物理图像不再是电子与离子实间进行散射，而是电子在离子实的周围形成一个束缚态，紧紧追随离子实的运动，这里不再进行讨论.

§6.3 激子和等离体子

在半导体和绝缘体中电子和空穴会相互吸引，有可能形成束缚对，从能带的观点看就是一个电子没有跃迁到导带，而是跑到禁带中的某个能级，如图 6.3.1 所示. 显然，这种束缚态是一种激发态，在发射和吸收光谱中对应着某种结构. 这种由电子和空穴形成的对被称为"激子". 根据激子中电子和空穴间距和晶格常数相比较的大小，又分别称为大激子（或 Wannier-Mott 激子）或者小激子（或 Frenkel 激子）.

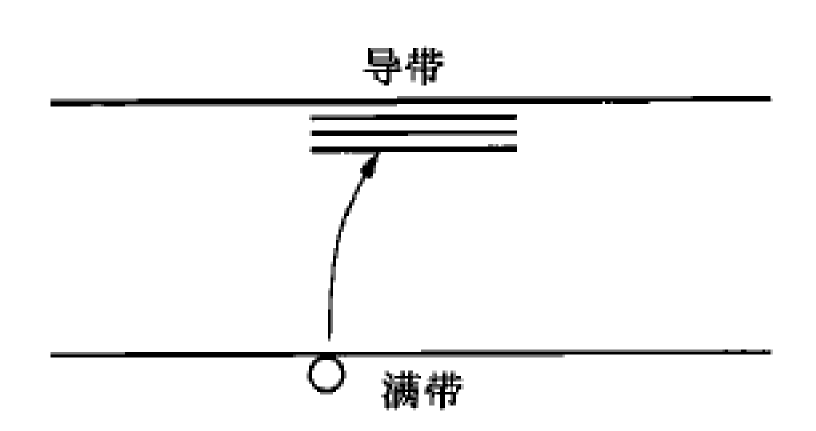


图 6.3.1 激子形成条件示意

这里主要讨论大激子. 当电子和空穴间距较大时，可以采用有效质量近似，忽略晶格结构的影响，把激子看成是在均匀媒介中相互作用的两个带电相反的点电荷，它的运动可以用二体运动方程来描述

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2-\frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2-\frac{e^2}{\varepsilon\mid \boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_h\mid}\right)\Psi=(E-E_g)\Psi, \qquad (6.3.1)$$

其中 $\boldsymbol{r}_e$ 和 $\boldsymbol{r}_h$ 是电子和空穴的坐标，m_e 和 m_h 是它们的有效质量，ε 为介电常数，E_g 是导带带底的能量，在这里取价带顶部为能量原点. 定义质心坐标 $\boldsymbol{R}$ 和相对坐标 $\boldsymbol{r}$，

$$\boldsymbol{R}\equiv\frac{m_e\boldsymbol{r}_e+m_h\boldsymbol{r}_h}{m_e+m_h}, \quad \boldsymbol{r}\equiv\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_h, \qquad (6.3.2)$$

并且把激子的波函数进行变量分离，

$$\Psi=F(\boldsymbol{R})f(\boldsymbol{r}), \qquad (6.3.3)$$

这样就可以将(6.3.1)式分为两个独立的方程，

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 F(\boldsymbol{R}) = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}F(\boldsymbol{R}), \tag{6.3.4}$$

和

$$-\frac{\hbar^2}{2\overline{M}}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r}f(\boldsymbol{r}) = \left(E - E_g - \frac{\hbar^2 K^2}{2M}\right)f(\boldsymbol{r}), \tag{6.3.5}$$

其中 $M \equiv m_e + m_h$ 是电子和空穴的总质量，而 $\overline{M}$ 是约化质量

$$\frac{1}{\overline{M}} \equiv \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \tag{6.3.6}$$

显然，质心运动方程(6.3.4)式有平面波解

$$F(\boldsymbol{R}) = e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}}, \tag{6.3.7}$$

其中 $\boldsymbol{K}$ 是描述质心平移运动的波矢. 描述电子和空穴相对运动的方程(6.3.5)式则与氢原子的本征值问题非常相似，对于某个确定的平移波矢 $\boldsymbol{K}$，有和氢原子问题相同的解 $f_{nlm}(\boldsymbol{r})$，其中 n, l, m 分别是径向、总角动量和角动量分量的量子数. (6.3.5)式中的能量本征值可套用氢原子能级公式，得到激子能级为

$$E_n(\boldsymbol{K}) = E_g - \frac{\overline{M}e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M}. \tag{6.3.8}$$

在上式右边，第三项是激子的平移动能，第二项是电子和空穴束缚态的结合能

$$E_\varepsilon(n) = -\frac{\overline{M}e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2 n^2} \equiv \frac{-e^2}{2\varepsilon n^2 a_{ex}}, \tag{6.3.9}$$

其中 a_{ex} 是的激子基态($n=1, l=m=0$)的轨道半径，类似于氢原子问题中玻尔半径 $a_H = \hbar^2/(me^2)$，这里 m 是自由电子质量. 激子半径 a_{ex} 的定义式是

$$a_{ex} \equiv \varepsilon\frac{\hbar^2}{\overline{M}e^2} = \varepsilon\left(\frac{m}{\overline{M}}\right)a_H. \tag{6.3.10}$$

在一般半导体中能带较窄，由第三章的定义可知有效质量较小，导带电子和价带空穴的有效质量相近 $m_e \approx m_h$，$\overline{M} \approx m_e/2 \approx m_h/2$，激子半径为 $a_{ex} \approx 2\varepsilon a_H m/m_e$. 许多半导体的电子有效质量比 $m_e/m \ll 1$(例如 Ge 为 0.041，GaAs 为 0.0665)，所以通常有 $a_{ex}/a_H \gg 1$. 在这些材料中大激子的概念是适用的. 但是对于宽禁带的绝缘体(例如惰性原子晶体)电子的有效质量并不小，所以很有可能出现电子和空穴被束缚在一个原子的范围内，这种小激子称为 Frenkel 激子. Frenkel 提出，这种激子实际上是一个原子中的电子的激发态，激子的运动就是这个激发态由一个原子传递到另一原子.

大激子与 LO 声子也有相互作用，对它的处理方法与处理极化子相似，可将体系的哈密顿量写为

$$H = H_{ex} + H_{ph} + H_{ex\text{-}ph}, \tag{6.3.11}$$

其中描述 Wannier-Mott 激子的哈密顿量 H_{ex} 可由(6.3.1)式给出,声子的哈密顿量 H_{ph} 和前面的形式一样,而声子和激子的耦合项 $H_{ex\text{-}ph}$ 则可写成为与(6.2.11)式相类似的形式

$$\sum_q 2\mathrm{i}\sin\frac{\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}{2}(V_q a_q \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}} + V_q^{+} a_q^{+} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}}).$$

从哈密顿量(6.3.11)式可以看出格波和激子相互耦合,可以互相转换,这里不再介绍.

半导体晶体中的 Wannier-Mott 激子是价键电荷体系中的元激发.在金属晶体中没有明确的价键电荷系统,代替它的是共有的巡游电子系统.本书第一部分曾讨论过电子间的库仑相互作用导致产生一个集体模式的元激发,称为等离体子(plasmon).

§6.4 自 旋 波

一、非金属铁磁体

本节将讨论在磁性系统中发生的一种集体振荡现象——自旋波.首先考虑的是非金属晶体,并且每个离子实具有一定的磁矩,不同的离子实之间有磁交换作用.海森伯模型是一个能够很好描述这种局域电子磁性的模型.

如果从属于原子 l 的电子有总自旋 $\boldsymbol{S}_l$,则两个原子的电子自旋之间有相互作用,这种交换作用可以形式地写为

$$-J\boldsymbol{S}_{l'}\cdot\boldsymbol{S}_l. \tag{6.4.1}$$

整个晶体系统的能量中有一项自旋相互作用能 $U(\{\boldsymbol{S}_l\})$,它和§5.1讲的原子相互作用能 $U(\{\boldsymbol{R}_l\})$ 形式上很相似,可以写为

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{M}} = U(\{\boldsymbol{S}_l\}) = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{l,\kappa,\alpha\\ l',\kappa',\alpha'}} J_{\alpha\alpha'}\begin{bmatrix} l-l' \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix} S_\alpha\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix} S_{\alpha'}\begin{bmatrix} l' \\ \kappa' \end{bmatrix}, \tag{6.4.2}$$

其中 l 是晶胞的标记,κ 是晶胞内原子的标记,α 是 x,y,z 三个方向的标记.

在海森伯表象中自旋算符的演化满足运动方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{S}\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\boldsymbol{S}\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix}, H_{\mathrm{M}}\right]. \tag{6.4.3}$$

利用自旋算符的对易关系

$$\begin{gathered}[S_x,S_x] = [S_y,S_y] = [S_z,S_z] = 0,\\ [S_x,S_y] = \mathrm{i}S_z,\quad [S_y,S_z] = \mathrm{i}S_x,\quad [S_z,S_x] = \mathrm{i}S_y,\end{gathered} \tag{6.4.4}$$

则(6.4.3)式可以具体写为以下形式

$$\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_x\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=S_y\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\sum_{l',\kappa',\alpha'}J_{z\alpha'}\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\ \kappa'\end{bmatrix}-S_z\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\sum_{l',\kappa',\alpha'}J_{y\alpha'}\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\ \kappa'\end{bmatrix},$$

$$\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_y\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=S_z\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\sum_{l',\kappa',\alpha'}J_{x\alpha'}\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\ \kappa'\end{bmatrix}-S_x\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\sum_{l',\kappa',\alpha'}J_{z\alpha'}\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\ \kappa'\end{bmatrix},$$

$$\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_z\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=S_x\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\sum_{l',\kappa',\alpha'}J_{y\alpha'}\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\ \kappa'\end{bmatrix}-S_y\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\sum_{l',\kappa',\alpha'}J_{x\alpha'}\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_{\alpha'}\begin{bmatrix}l'\\ \kappa'\end{bmatrix}.$$

在 $T=0$ 时系统的自旋排列有序，如果在基态自旋的涨落比较小，也就是说自旋算符 $\boldsymbol{S}\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}$ 与其有序值 $\boldsymbol{S}_0\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}$ 相差甚小，则可以将涨落部分 $\delta\boldsymbol{S}\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}$ 当作微扰来处理，

$$\boldsymbol{S}\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=\boldsymbol{S}_0\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}+\delta\boldsymbol{S}\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}. \tag{6.4.5}$$

将其代入(6.4.3)式，则方程左边是 $\delta\boldsymbol{S}\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}$ 的一次微商，而方程右边 $\delta\boldsymbol{S}\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}$ 的线性项贡献最大，忽略高阶项，便得到一组线性方程，这组线性方程的解具有波动形式.

现在具体讨论比较简单的铁磁情况. 假设完全有序时，所有的自旋都沿 z 轴排列，

$$\boldsymbol{S}_0\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=(0,0,S_\kappa), \tag{6.4.6}$$

并且假设交换作用是非常简单、各向同性的，

$$J_{\alpha\alpha'}=J\delta_{\alpha\alpha'},\quad J>0, \tag{6.4.7}$$

这样(6.4.3)式就可写成

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_x\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=S_y\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\sum_{l',\kappa',\alpha'}\frac{1}{\hbar}J\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_{\kappa'}-S_\kappa\sum_{l',\kappa'}\frac{1}{\hbar}J\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_y\begin{bmatrix}l'\\ \kappa'\end{bmatrix},\\ &\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_y\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=S_\kappa\sum_{l',\kappa'}\frac{1}{\hbar}J\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_x\begin{bmatrix}l'\\ \kappa'\end{bmatrix}-S_x\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\sum_{l',\kappa'}\frac{1}{\hbar}J\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_{\kappa'},\\ &\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_z\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=0.\end{aligned}\right\} \tag{6.4.8}$$

再利用自旋的升降算符以及频率 ω_0，

$$S_\pm\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\equiv S_x\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\pm \mathrm{i}S_y\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix},\quad \omega_0\equiv\sum_{l',\kappa'}\frac{1}{\hbar}J\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_{\kappa'}, \tag{6.4.9}$$

就可把方程组(6.4.8)中头两式合并为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S_\pm\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}=\mp \mathrm{i}\omega_0 S_\pm\begin{bmatrix}l\\ \kappa\end{bmatrix}\pm \mathrm{i}S_\kappa\sum_{l',\kappa'}\frac{1}{\hbar}J\begin{bmatrix}l-l'\\ \kappa,\kappa'\end{bmatrix}S_\pm\begin{bmatrix}l'\\ \kappa'\end{bmatrix}. \tag{6.4.10}$$

可以看出这组线性方程有波动形式的解，被称为自旋波.

设解为

$$S_{\pm}\begin{bmatrix} l \\ \kappa \end{bmatrix} = S_{\pm}(\boldsymbol{q},\kappa)\mathrm{e}^{\mp\mathrm{i}\omega(\boldsymbol{q})t-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_l}, \tag{6.4.11}$$

代入(6.4.10)式并引入参量

$$\lambda_{\kappa\kappa'}(\boldsymbol{q}) \equiv \sum_{l'}\frac{1}{\hbar}J\begin{bmatrix} l-l' \\ \kappa,\kappa' \end{bmatrix}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_l-\boldsymbol{R}_{l'})}, \tag{6.4.12}$$

则可以看出方程(6.4.10)式有非平庸解的条件乃是 $\omega(\boldsymbol{q})$ 必须满足久期方程

$$\det\|[\omega(\boldsymbol{q})-\omega_0]\delta_{\kappa\kappa'}+S_{\kappa}\lambda_{\kappa\kappa'}(\boldsymbol{q})\| = 0. \tag{6.4.13}$$

它就是决定自旋波频率的方程. 由条件 $\omega_0=\lim\limits_{q\to 0}\sum\limits_{\kappa'}\lambda_{\kappa\kappa'}(\boldsymbol{q})S_{\kappa'}$，可以进一步证明在长波极限下必有一支自旋波的频率趋于零. 自旋波是在磁有序情况下的激发态，描述的是自旋如何围绕着平均值进行涨落.

自旋波遵守玻色统计还是费米统计呢? 如果只从对易关系(6.4.4)式来看，这个问题并不一目了然. Holstein 和 Primakoff(1940)对此有一个分析，证明在低温(自旋波稀少)的情况，自旋波可作为玻色子处理. 现在简介如下：

将总自旋 S 及 S_z 的本征态标记为 $|s,m\rangle$，有

$$\begin{aligned} S^2\,|s,m\rangle &= s(s+1)\,|s,m\rangle, \\ S_z\,|s,m\rangle &= m\,|s,m\rangle, \\ S_{\pm}|s,m\rangle &= \sqrt{s(s+1)-m(m\pm 1)}\,|s,m\pm 1\rangle. \end{aligned} \tag{6.4.14}$$

Holstein 和 Primakoff 定义自旋偏离算符

$$\hat{n} \equiv s-S_z,\quad \hat{n}\,|s,m\rangle = (s-m)\,|s,m\rangle. \tag{6.4.15}$$

可以将这些算符与玻色子场算符 a^+ 和 a 比较，

$$a\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle,\quad a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle,\quad a^+a\,|n\rangle = n\,|n\rangle, \tag{6.4.16}$$

当 $n<0$ 时无定义；当 $n>2s$ 时，没有可比性；在 $0\leqslant n\leqslant 2s$ 区间，两套算符非常相似. 可以进一步将自旋升降算符用玻色子场算符来表示，

$$S_+ = \sqrt{2s-a^+a}\,a, \tag{6.4.17}$$

$$S_- = a^+\sqrt{2s-a^+a}, \tag{6.4.18}$$

并且

$$\hat{n} = a^+a.$$

当自旋较大 $s\gg 1$，并且自旋偏离较小 $\hat{n}\ll s$，可以采用大 s 近似，有

$$\sqrt{1-\frac{1}{2s}a^+a} = 1-\frac{1}{2}\left(\frac{\hat{n}}{2s}\right)+\frac{1}{8}\left(\frac{\hat{n}}{2s}\right)^2\cdots\approx 1.$$

与之相应就可得到近似式

$$S_+ \approx \sqrt{2s}a, \quad S_- \approx \sqrt{2s}a^+. \tag{6.4.19}$$

原来的自旋升降算符之间有严格的对易关系

$$[S_+, S_-] = 2S_z, \tag{6.4.20}$$

而(6.4.19)式给出的近似与自旋对应关系是一致的

$$[S_+, S_-] \approx 2s[a, a^+] = 2s \approx 2S_z. \tag{6.4.21}$$

表明自旋的升降算符可近似认为是一对玻色场算符，如(6.4.19)式所示.

可以用这些算符来讨论 H_M，这里考虑更一般的情况，在 z 方向有外磁场 h. 为简化起见，考虑在简单格子上的铁磁态. 于是 H_M 可写为

$$H_M = -\sum_{l \neq m} \frac{1}{2} J(l-m) \boldsymbol{S}_l \cdot \boldsymbol{S}_m - gh \sum_l S_{lz}. \tag{6.4.22}$$

把自旋算符用玻色子场算符来表示，就可近似得到

$$H_M \approx C - \sum_{l \neq m} \frac{1}{2} J(l-m) S[(a_l a_m^+ + a_l^+ a_m) - (a_l^+ a_l + a_m^+ a_m)] + gh \sum_l a_l^+ a_l, \tag{6.4.23}$$

其中 C 为一常数. 引入场算符的傅氏级数，

$$a_q \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_l} a_l, \quad a_q^+ \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_l} a_l^+, \tag{6.4.24}$$

则有

$$[a_q, a_{q'}^+] = \delta_{qq'}, \quad [a_q, a_{q'}] = [a_q^+, a_{q'}^+] = 0. \tag{6.4.25}$$

代入(6.4.23)式就得到

$$H_M \approx C + \sum_q \hbar\omega(\boldsymbol{q}) a_q^+ a_q, \tag{6.4.26}$$

其中自旋波的频率为

$$\hbar\omega(\boldsymbol{q}) = s \sum_l J(l)[1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_l}] + gh, \tag{6.4.27}$$

可以看出当外磁场消失时，$h=0$，在长波极限下，$\boldsymbol{q} \to 0$，自旋波的频率 ω 趋于零并且正比于 q^2.

二、金属铁磁体

在金属中外层电子是巡游的集体电子，在一定的条件下（费米面附近态密度大），系统也可能有铁磁性基态，§4.6 曾对此进行过讨论. 在具有铁磁性的巡游电子系统中也存在着自旋波. 为了进一步讨论，定义对应于波矢 $\boldsymbol{q}$ 的自旋扰动算符

$$S_-(\boldsymbol{q}) \equiv \sum_k c_{k+q\downarrow}^+ c_{k\uparrow}, \tag{6.4.28}$$

其中 $c_{k\sigma}$ 为电子场算符. 可以把铁磁基态记为

$$|F\rangle \equiv \prod_k c_{k\uparrow}^+ |0\rangle, \tag{6.4.29}$$

其中$|0\rangle$是真空态.

如果在 $t=0$ 时系统中发生了扰动，有 $S_-(\boldsymbol{q})$作用于$|F\rangle$，在较迟时刻 t 后自旋扰动在体系中的传播状态可以由关联函数 $\chi(\boldsymbol{q},t)$来描述，

$$\chi(\boldsymbol{q},t) \equiv -\langle F \mid \mathrm{T}\{S_+(\boldsymbol{q},t)S_-(\boldsymbol{q},0)\} \mid F\rangle. \tag{6.4.30}$$

它的傅氏变换 $\chi(\boldsymbol{q},\omega)$定义为

$$\chi(\boldsymbol{q},\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t\chi(\boldsymbol{q},t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}, \tag{6.4.31}$$

$\chi(\boldsymbol{q},\omega)$又被称为交流磁化率，由它的极点位置可以决定自旋波的能量和寿命.

为了简便起见，以下把$(\boldsymbol{q},\omega)$记为 q，并约定对函数乘积中相同的四维动量进行积分. 这样就可把 $\chi(q)$用格林函数表示为

$$\begin{aligned}\chi(q) =& G_\uparrow(p_1)G_\downarrow(p_1+q)\\ &+ G_\uparrow(p_1)G_\downarrow(p_1+q)\Gamma(p_1,k+q)G_\uparrow(k_1)G_\downarrow(k_1+q),\end{aligned} \tag{6.4.32}$$

其中 Γ 是顶角函数. 以上关系可由下图表示

χ = χ_0 + $\chi_0\Gamma\chi_0$

和§4.6一样，考虑可以用 Hubbard 模型描述的窄带金属铁磁体，首先来讨论格林函数 G 和顶角函数 Γ. 由于基态中没有自旋$\downarrow$的粒子，所以自旋不同的电子格林函数是不一样的，

$$\begin{aligned}G_\downarrow(k) &= [\omega-\varepsilon_\downarrow(\boldsymbol{k})+\mathrm{i}\delta]^{-1},\\ G_\uparrow(k) &= [\omega-\varepsilon_\uparrow(\boldsymbol{k})+\mu+\mathrm{i}\delta\mathrm{sgn}(\varepsilon_\uparrow(\boldsymbol{k})-\mu)]^{-1},\end{aligned} \tag{6.4.33}$$

$$\varepsilon_\sigma(\boldsymbol{k}) = \varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k}) + \Sigma_\sigma[\boldsymbol{k},\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{k})]. \tag{6.4.34}$$

其中 Σ_σ 为自能，可以用阶梯图形近似来求

$$\Sigma = \overset{V_0}{-\,-}\bigcirc + \cdots,$$

可以得到　　$\Sigma_\uparrow = 0,\quad G_\uparrow(\boldsymbol{k}) = G^{(0)}(\boldsymbol{k}),$

$$\Sigma_\downarrow(\boldsymbol{k},\varepsilon) = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{p}}\int\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}(-\mathrm{i})G_\uparrow^{(0)}(\boldsymbol{p},\omega)t(\boldsymbol{k},\varepsilon;\boldsymbol{p},\omega), \tag{6.4.35}$$

其中有效相互作用 t 用图表示为

t = V_0 + + + $\cdots$,

$$t(k,p) = V_0[1-V_0G_\downarrow(q_1)G_\uparrow(k+p-q_1)]^{-1}, \tag{6.4.36}$$

为了计算简单，在下面的计算中将忽略 t 对四维动量的依赖. 顶角函数 Γ 可以由有效相互作用 t 给出

Γ [diagram] = ∧∧∧∧ + [diagram] + [diagram] + ⋯,

$$\Gamma(k,k+q)=t/[1-t\chi_0(q)],\tag{6.4.37}$$

代入(6.4.32)式得到

$$\chi(q)=\chi_0(q)/[1-t\chi_0(q)],\tag{6.4.38}$$

它的极点条件是

$$1=t\chi_0(q),\tag{6.4.39}$$

从中可以求得自旋波的色散关系.

把(6.4.33),(6.4.34),(6.4.35)三式代入(6.4.39)式,并注意

$$\chi_0(q)=G_{\uparrow}^{(0)}(p_1)G_{\downarrow}^{(0)}(p_1+q),\tag{6.4.32$'$}$$

就得到

$$1=\frac{1}{N}\sum_{|\boldsymbol{p}|<k_F}\frac{t}{t\rho+\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q})-\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})-\omega},\tag{6.4.40}$$

其中 N 为格点总数,ρ 为在每个格点上的平均电子数. 在长波(q 小)的情况下,

$$\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{q})-\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})=(\boldsymbol{q}\cdot\nabla)\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})+\frac{1}{2}(\boldsymbol{q}\cdot\nabla)^2\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})+\cdots,\tag{6.4.41}$$

得出色散关系

$$\omega=\frac{q^2}{6\rho N}\sum_{|\boldsymbol{p}|<k_F}\frac{1}{t\rho}[\nabla^2\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})-2\mid\nabla\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})\mid^2].\tag{6.4.42}$$

自旋波的频率在长波极限下趋于零,与非金属系统中的自旋波色散关系非常相似.

在§4.6曾提到最简单的 Hubbard 模型,晶格是正方体点阵,能带跳跃项只存在于最近邻格点之间. 对于这样的模型,在半满带时可得

$$\frac{1}{N}\sum_{|\boldsymbol{p}|<k_F}\nabla^2\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})=\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}^3p\,\nabla^2\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})=\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\oiint\mathrm{d}\boldsymbol{S}\cdot\nabla\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})=0,\tag{6.4.43}$$

由(6.4.42)式可得自旋波频率 $\omega<0$,这表明铁磁基态是不稳定的,因此半满时不可能出现铁磁现象. 而稍微偏离半满只有一个空穴时,永冈(Nagaoka)在1966年曾严格证明强相互作用极限下的基态是铁磁态.

对抛物线型能带 $\varepsilon^{(0)}(\boldsymbol{p})=\gamma p^2$,从(6.4.42)式可得

$$\frac{\omega}{\gamma q^2}=1-\frac{4\mu}{5t\rho},\tag{6.4.44}$$

其中化学势 μ 为

$$\mu=\gamma k_F^2=\gamma(6\pi^2\rho)^{2/3}.$$

因此,出现铁磁性的条件可表示为

$$t\rho^{1/3} > \frac{4}{5}\gamma(6\pi^2)^{2/3}, \qquad (6.4.45)$$

从中可以求出铁磁态出现所需要的每个格点上的最少电子数 ρ.

三、非金属反铁磁体

反铁磁体的性质与铁磁体有很大区别. 现在来考虑在第四章讲到的对应于半满带 Hubbard 模型的海森伯模型

$$H_{\mathrm{M}} = J\sum_{\langle ij\rangle}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j, \qquad (6.4.46)$$

其中 $J>0$, 自旋大小为 s, 对于电子系统 $s=1/2$. 可以采用 Holstein-Primakoff 变换来讨论它的性质, 但是由于在两套亚晶格上的自旋方向相反, 所以需要对不同的亚晶格用不同的变换形式. 假设在亚晶格 A 自旋向上, 定义

$$S_+ = \sqrt{2s-a^+a}\,a, \quad S_- = a^+\sqrt{2s-a^+a}, \quad S_z = s-a^+a; \qquad (6.4.47)$$

在亚晶格 B 自旋向下, 定义

$$S_+ = b^+\sqrt{2s-b^+b}, \quad S_- = \sqrt{2s-b^+b}\,b, \quad S_z = b^+b-s. \qquad (6.4.48)$$

将(6.4.47)和(6.4.48)两式代入哈密顿量(6.4.46)式并且采用大 s 近似, 得到

$$H_{\mathrm{M}} \approx J\sum_{i\in A,\langle ij\rangle}\left[-s^2+s(a_i^+a_i+b_j^+b_j+a_i^+b_j^++a_ib_j)\right]$$

$$= -\frac{1}{2}JNZs^2 + JsZ\sum_k\left[a_k^+a_k+b_k^+b_k+\gamma_k(a_k^+b_{-k}^++a_kb_{-k})\right], \qquad (6.4.49)$$

其中 N 是总的格点数, Z 是最近邻的格点数, $\gamma_k \equiv \sum_\delta \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\cdot R_\delta}/Z$, δ 是与原点为最近邻的格点标记.

哈密顿量(6.4.49)式中含有非对角项, 可以采用博戈留波夫(Bogoliubov)变换将其对角化, 定义准粒子算符 α_k 与 β_k,

$$\alpha_k = u_ka_k - v_kb_{-k}^+, \quad \beta_k = u_kb_k - v_ka_{-k}^+,$$

其中变换系数满足 $u_k^2-v_k^2=1, u_k=u_{-k}, v_k=v_{-k}$. 这些准粒子算符也是玻色子场算符, 满足对易关系 $[\alpha_k,\alpha_{k'}^+]=\delta_{kk'}$, $[\beta_k,\beta_{k'}^+]=\delta_{kk'}$, $[\alpha_k,\beta_{k'}^+]=0$, $[\alpha_k,\beta_{k'}]=0$. 可以利用这些准粒子算符来表示 Holstein-Primakoff 玻色子, 有

$$a_k = u_k\alpha_k + v_k\beta_{-k}^+, \quad b_k = u_k\beta_k + v_k\alpha_{-k}^+. \qquad (6.4.50)$$

将(6.4.50)式代入哈密顿量(6.4.49)式并且要求在准粒子表示下没有非对角项, 可以解出变换系数 u_k 和 v_k,

$$u_k^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\gamma_k^2}}+1\right), \quad v_k^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\gamma_k^2}}-1\right).$$

对角化后的哈密顿量为

$$H_M = C + \sum_k E_k(\alpha_k^+\alpha_k + \beta_k^+\beta_k), \tag{6.4.51}$$

其中准粒子的能量为

$$E_k = JsZ\sqrt{1-\gamma_k^2}, \tag{6.4.52}$$

而基态的能量为

$$C = JsZ\sum_k(\sqrt{1-\gamma_k^2}-1) - \frac{N}{2}JZs^2 = \sum_k E_k - \frac{N}{2}ZJs(s+1),$$

C 正是所有准粒子零点振动能量 $\sum_k E_k$ 加上 $NZ/2$ 对最近邻自旋都形成单重态后的能量 $-NZJs(s+1)/2$.

从(6.4.51)和(6.4.52)两式可以看出反铁磁体的元激发也是自旋波，自旋波的能量是 E_k. 反铁磁体和铁磁体的不同之处在于反铁磁体的自旋波不直接对应于 Holstein-Primakoff 玻色子，而是对应于经过博戈留波夫变换后的玻色子，表明在反铁磁体的基态自旋的涨落很强，这种在零温也出现的涨落叫做量子涨落. 量子涨落也体现在基态能量 C 上，C 小于经典反铁磁体的能量 $-JNZs^2/2$，表明量子涨落进一步降低了系统能量. 相比之下，铁磁体中不存在量子涨落，量子铁磁体和经典铁磁体的基态能量相同. 为了更明确地理解自旋的量子涨落，可以计算在超晶格 A 上自旋分量的基态平均值，

$$\langle S_{iz}\rangle = s - \langle a_i^+a_i\rangle = s - \frac{2}{N}\sum_k v_k^2 < s,$$

说明由于涨落自旋分量平均值的绝对值小于自旋的大小，而在铁磁体的基态自旋的平均值大小等于自旋的大小. 反铁磁体与铁磁体的自旋波频率也不相同，可以看出在长波极限下，$\lim_{k\to 0}\gamma_k \to 1$，$\sqrt{1-\gamma_k^2}$ 与 $\boldsymbol{k}$ 的大小成正比，说明在反铁磁态自旋波能量 E_k 也与 $\boldsymbol{k}$ 的大小成正比，而在铁磁体中自旋波频率正比于 k^2.

§6.5　金属中的电子-声子相互作用

金属中有大量的巡游电子，这些巡游电子之间又有很强的相互作用. 因此考虑金属中传导电子与晶格振动的耦合不能简单套用§6.2处理少数载流子的方法，需要回到第五章的基本出发点.

一、电子与声子作用的能带论表述

考虑由多个电子与晶格的多个离子组成的有相互作用的系统，整个系统应具有周期平移对称性，这样就可以用分离变量法把系统的波函数按波矢展开，写为

$$\Phi(\boldsymbol{Q},\{\boldsymbol{R}_l\},\{\boldsymbol{r}_j\}) = \sum_k \chi(\boldsymbol{Q},\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\})\Psi(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\},\{\boldsymbol{r}_j\}), \tag{6.5.1}$$

其中 Q 是标志整个系统的状态的特征量子数，$\boldsymbol{R}_l$ 是离子实的坐标，$\boldsymbol{r}_j$ 是电子的坐标. 在绝热近似条件下，电子紧紧追随各离子实运动，电子的波函数 Ψ 是和电子位置有关的哈密顿量 H_e 的本征函数，

$$H_e\Psi(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\},\{\boldsymbol{r}_j\}) = E(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\})\Psi(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\},\{\boldsymbol{r}_j\}), \tag{6.5.2}$$

其中，E 是能量本征值，电子部分的哈密顿量 H_e 的形式为

$$H_e \equiv \sum_j\left[\frac{P_j^2}{2m} + \sum_l V_I(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{R}_l) + \sum_{j'>j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_{j'} - \boldsymbol{r}_j|}\right]. \tag{6.5.3}$$

另一方面，晶格离子实系统的波函数 χ 应满足本征值方程

$$\sum_k\{[H_I + E(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\}) - \varepsilon(Q)]\delta_{kk'} + C(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\})\}\chi(Q,\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\}) = 0, \tag{6.5.4}$$

其中 $\varepsilon(Q)$是本征值，

$$H_I \equiv \sum_l\left[\frac{P_l^2}{2M_l} + \sum_{l'>l}U(\boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{R}_{l'})\right], \tag{6.5.5}$$

系数 C 反映了离子实与电子之间的相互作用(耦合)，它的定义是

$$\begin{aligned}C(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\}) = -\int\prod_j \mathrm{d}^3 r_j\Psi^*(\boldsymbol{k}',\{\boldsymbol{R}_l\},\{\boldsymbol{r}_j\})\sum_l\frac{\hbar^2}{2M_l}\\ \times[\nabla_{R_l}^2\Psi(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\},\{\boldsymbol{r}_j\}) + 2\nabla_{R_l}\Psi(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\},\{\boldsymbol{r}_j\})\cdot\nabla_{R_l}].\end{aligned} \tag{6.5.6}$$

略去 C 就得出描述晶格振动的本征值方程，

$$[H_I + E(\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\})]\chi(Q,\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\}) = \varepsilon(Q)\chi(Q,\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\}). \tag{6.5.7}$$

所以离子实波函数 χ 是略去电子与声子耦合后离子实的本征波函数. 如果考虑电子与声子耦合后，这些本征态之间就有可能发生跃迁. 例如，由 $(Q,\boldsymbol{k})$ 状态到 $(Q',\boldsymbol{k}')$状态的矩阵元是

$$m(Q',\boldsymbol{k}';Q,\boldsymbol{k}) = \int\prod_l \mathrm{d}^3R_l\chi^*(Q',\boldsymbol{k}',\{\boldsymbol{R}_l\})C(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\})\chi(Q,\boldsymbol{k},\{\boldsymbol{R}_l\}). \tag{6.5.8}$$

以上是一般表述，在讨论具体问题时并不方便. 现在来考虑 $\boldsymbol{R}_l$ 在平衡位置附近小幅度振动的情况，可以把离子实偏离平衡位置的位移作为微扰. 考虑最简单的情况，每晶胞内含一个原子，这样在简谐近似下，原子部分的哈密顿量可写成

$$H_I = \sum_l\frac{P_l^2}{2M_l} + \sum_{l,\alpha;l',\alpha'}f_{\alpha\alpha'}(l,l')u_{l\alpha}u_{l'\alpha'}, \tag{6.5.9}$$

而电子部分以及电子-声子耦合的哈密顿量为

$$H_e = \sum_j\left[\frac{p_j^2}{2m} + \sum_{j'\neq j}\frac{e^2}{2|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_{j'}|} + \sum_l V_I(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{R}_l^0) + V_P(\boldsymbol{r}_j,\{\boldsymbol{u}_l\})\right], \tag{6.5.10}$$

其中
$$V_{\mathrm{P}}(\boldsymbol{r}_j,\{\boldsymbol{u}_l\}) = -\sum_l \nabla V_{\mathrm{I}}(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{R}_l^0)\cdot \boldsymbol{u}_l. \tag{6.5.11}$$

如果在(6.5.10)式中略去微扰势 V_{P} 并对电子间作用势作平均场近似处理，就得到第二部分能带结构中的哈密顿量，因此可以用能带论中解出的布洛赫函数作为电子波函数的零级近似．这样，在两个布洛赫态之间的跃迁矩阵元是

$$M_{nk,lq} = \int \psi_{n,k}^*(\boldsymbol{r}) V_{\mathrm{P}} \psi_{l,q}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r, \tag{6.5.12}$$

而离子平衡位置的位移 $\boldsymbol{u}_l$ 可用声子场算符写出

$$\boldsymbol{u}_l = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM}} \sum_{\boldsymbol{p},j} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(\boldsymbol{p})}} \boldsymbol{e}\begin{bmatrix}\boldsymbol{p}\\ j\end{bmatrix}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{R}_l^0} a\begin{bmatrix}\boldsymbol{p}\\ j\end{bmatrix} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{R}_l^0} a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{p}\\ j\end{bmatrix}\right), \tag{6.5.13}$$

将(6.5.11)，(6.5.13)两式代入(6.5.12)式得到

$$M_{nk,lq} = -\sqrt{\frac{\hbar}{2NM}} \sum_j \frac{\boldsymbol{C}_{nl}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})}{\sqrt{\omega_j(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})}} \cdot \boldsymbol{e}\begin{bmatrix}\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\left(a\begin{bmatrix}\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} + a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}\\ j\end{bmatrix}\right), \tag{6.5.14}$$

其中矢量 $\boldsymbol{C}_{nl}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})$ 的定义是

$$\boldsymbol{C}_{nl}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}) \equiv N\int \psi_n^*(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \nabla V_{\mathrm{I}}(\boldsymbol{r}) \psi_l(\boldsymbol{q},\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r. \tag{6.5.15}$$

一般来说 $\boldsymbol{C}_{nl}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})$ 是比较复杂的，但是如果近似地用平面波来代替布洛赫函数

$$\psi_k(\boldsymbol{r}) = \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}}{\sqrt{V}}, \tag{6.5.16}$$

则有

$$\boldsymbol{C}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}) = \mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}) V_{\mathrm{I}}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}) n, \tag{6.5.17}$$

其中 n 是离子实密度，V 是体积．

下面对哈密顿量进行二次量子化表示．引入场算符

$$\psi(\boldsymbol{r}) \equiv \sum_{n,k} \psi_{n,k}(\boldsymbol{r}) c_{n,k}, \tag{6.5.18}$$

其中 $c_{n,k}$ 和 $c_{n,k}^+$ 分别为布洛赫电子的消灭和产生算符．再定义电子与声子的耦合参量

$$D_{nl,j}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}) = -\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})}} \boldsymbol{e}\begin{bmatrix}\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} \cdot \boldsymbol{C}_{nl}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}), \tag{6.5.19}$$

这样就可以把电子与声子耦合部分的哈密顿量写成

$$\begin{aligned} H_{\text{el-ph}} &= \int \psi^+(\boldsymbol{r}) V_P \psi(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}^3 r \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j,n,l,k,q} D_{nl,j}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}) c_{n,k}^+ c_{l,q}\left(a\begin{bmatrix}\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix} + a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}\\ j\end{bmatrix}\right) \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j,n,l,\boldsymbol{k},\boldsymbol{K}} \left\{ D_{nl,j}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K},\boldsymbol{k}) c^{+}_{n,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}} c_{l,\boldsymbol{k}} a \begin{bmatrix} \boldsymbol{K} \\ j \end{bmatrix} \right. \\
&\quad \left. + D_{nl,j}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K},\boldsymbol{k}) c^{+}_{n,\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}} c_{l,\boldsymbol{k}} a^{+} \begin{bmatrix} \boldsymbol{K} \\ j \end{bmatrix} \right\}. \qquad (6.5.20)
\end{aligned}
$$

在此需要指出，在方程(6.5.11)式中写出的微扰势，实际上包含着一个很重要的假定，即当原子运动时，它作用于电子的势也跟着作刚性的位移，没有因原子中心的改变而发生畸变. 这就是所谓“刚性离子近似”(rigid ion approximation). 如果将 $V_{\mathrm{I}}(\boldsymbol{r})$ 取为糕模势，就是所谓刚性糕模近似(rigid muffin-tin approximation, RMTA). 然而在最后的结果(6.5.20)式中，如果只把 $D_{nl,j}$ 作为一般的形式参量运用，而不对它作如(6.5.19)和(6.5.15)等式的具体限定，就可不受 RMTA 假定的限制. 在 RMTA 近似下可以证明金属中的电子和声子的耦合参量有一个本征上限[4].

二、介电屏蔽与声子频率

由于电子与声子的耦合，金属中的电子会对离子实的振动即声子的频率产生影响. 如果把电子与声子的耦合当作微扰，整个体系的哈密顿量可写为

$$
H = H_0 + H', \quad H' = H_{\text{el-ph}},
$$

$$
H_0 = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \varepsilon(\boldsymbol{k}) c^{+}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} + \sum_{j,\boldsymbol{q}} \hbar \Omega_j(\boldsymbol{q}) a^{+} \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{bmatrix} a \begin{bmatrix} \boldsymbol{q} \\ j \end{bmatrix}, \qquad (6.5.21)
$$

其中 $\varepsilon(\boldsymbol{k})$和 $\Omega_j(\boldsymbol{q})$分别是“裸”电子系统和“裸”声子系统的频谱. 为了讨论简单起见，采用平面波来代替电子的布洛赫函数.

在前面的章节中已经讨论过没有电子与声子的耦合作用 $H_{\text{el-ph}}$时的电子和声子的格林函数，现在的课题就是要找出考虑了电子与声子的耦合后声子的格林函数 D. § 5.6 已经给出了与电子作用不被计及的“裸”声子格林函数 D_0，它与 D 之间的关系是由 Dyson 方程给出

$$
D = D_0 + D_0 \Sigma D,
$$

- - - = - - - - + - - - (Σ) - -,

而解 Dyson 方程的关键是找出声子的自能项 Σ. 声子的自能项来源于电子与声子的耦合，离子实与电子进行散射时产生或消灭声子. 而电子在与离子实散射后可以继续和其他电子进行散射，这一过程可以用 RPA 近似来考虑. 因此在 RPA 近似下，声子的自能项用图表示就是

$\hbar \Sigma_j^{(\text{RPA})}(\boldsymbol{q}) =$ ○ + ○〰○ + ○〰○〰○ +……,

其中电子与声子耦合强度系数可以用耦合参量 $D_{nl,j}$来表示(忽略标记能带 n,l)，

$$\bullet \equiv g_{jq} = \frac{D_j(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\boldsymbol{k})}{\sqrt{n}}, \tag{6.5.22}$$

而波纹线代表 $V(\boldsymbol{q})=4\pi e^2/q^2$. 与第二章中 RPA 近似的结果相对比，就可以立即写出

$$\hbar\Sigma_j^{(\mathrm{RPA})}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{|g_{jq}|^2}{V^2(\boldsymbol{q})}[V^{(\mathrm{RPA})}(\boldsymbol{q},\omega) - V_c(\boldsymbol{q})] = \frac{|g_{jq}|^2}{V(\boldsymbol{q})}\left[\frac{1}{\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)} - 1\right], \tag{6.5.23}$$

其中 $\varepsilon(\boldsymbol{q})$是电子气体的介电函数.

把(6.5.23)式代入 Dyson 方程

$$D_j^{-1}(\boldsymbol{q},\omega) = D_{0j}^{-1}(\boldsymbol{q},\omega) - \Sigma_j^{(\mathrm{RPA})}(\boldsymbol{q},\omega), \tag{6.5.24}$$

其中“裸”声子格林函数是

$$D_{0j}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{2\Omega_j(\boldsymbol{q})}{\omega^2 - \Omega_j^2(\boldsymbol{q}) + \mathrm{i}\delta}, \tag{6.5.25}$$

因此可以求得

$$D_j(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{2\Omega_j(\boldsymbol{q})}{\omega^2 - \dfrac{2|g_{jq}|^2\Omega_j(\boldsymbol{q})}{\hbar V(\boldsymbol{q})\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)} - \left[\Omega_j(\boldsymbol{q}) - \dfrac{2|g_{jq}|^2}{\hbar V(\boldsymbol{q})}\right]\Omega_j(\boldsymbol{q}) + \mathrm{i}\delta}, \tag{6.5.26}$$

其中用到了：在凝胶模型中“裸”声子的频率 $\Omega_j(\boldsymbol{q})$满足关系式

$$\hbar\Omega_j(\boldsymbol{q}) = \frac{2|g_{jq}|^2}{V(\boldsymbol{q})}. \tag{6.5.27}$$

考虑了与电子的耦合后声子的格林函数可以写为

$$D_j(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{2\Omega_j(\boldsymbol{q})}{\omega^2 - \omega_j^2(\boldsymbol{q}) + \mathrm{i}\delta}, \tag{6.5.28}$$

其中 $\omega_j(\boldsymbol{q})$是实际声子频率，

$$\omega_j^2(\boldsymbol{q}) = \frac{\Omega_j^2(\boldsymbol{q})}{\varepsilon(\boldsymbol{q},0)}. \tag{6.5.29}$$

由于声子速度通常远远小于费米速度，因此在(6.5.28)和(6.5.29)两式中用的是静态介电常数 $\varepsilon(\boldsymbol{q},0)$.

以上结果表明，电子系统对声子频率的影响相当于一个介电常数为 $\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)$的介质对裸离子系统的作用力的屏蔽. 在凝胶模型中，$\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)$就是 Lindhard 函数，在 $q=2k_F$ 附近的静态介电函数约为

$$\varepsilon(\boldsymbol{q},0) \approx A + B(4k_F^2 - q^2)\ln\frac{|2k_F+q|}{|2k_F-q|},$$

其中 A 和 B 是常数. 可以看出 $\varepsilon(\boldsymbol{q},0)$的导数在 $q=2k_F$ 处发散，这种发散性也出现在波矢 $\boldsymbol{q}+\boldsymbol{B}_n=2\boldsymbol{k}_F$. 将 $\varepsilon(\boldsymbol{q},0)$的表达式代入声子频率公式(6.5.29)式，可以得到

$\omega_j(\boldsymbol{q})$的斜率在$\boldsymbol{q}+\boldsymbol{B}_n=2\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}$处异常，被称为 Kohn 异常(Kohn anomaly).

在长波极限，静态介电函数约为$\varepsilon(\boldsymbol{q},0)\approx 1+\lambda^2/q^2$，声子频率近似为

$$\omega_j^2(\boldsymbol{q})\approx\frac{\Omega_j^2(\boldsymbol{q})}{1+\lambda^2/q^2}, \tag{6.5.30}$$

其中λ是第一章中讲到的屏蔽波矢，

$$\lambda^2=\frac{6\pi ne^2}{E_{\mathrm{F}}}. \tag{6.5.31}$$

从声子频率公式(6.5.30)式可以看出，当$q\to 0$时，$\omega_j(\boldsymbol{q})$趋于零并且和q成正比，可以得到声速

$$v_{\mathrm{ph}}=\frac{\omega(\boldsymbol{q})}{q}=v_{\mathrm{F}}\sqrt{\frac{mZ}{3M}}. \tag{6.5.32}$$

(6.5.32)式表明声子的频率正比于费米速度，这个公式被称为 Bohm-Staver 公式，表明电子与声子的耦合对声子频率有很强的修正.

三、电子自能和质量增强

在考虑了电子对离子实系统的屏蔽并求出实际的声子频率后，现在可以把电子与声子系统的哈密顿量写为

$$\begin{aligned}H=&\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}\varepsilon(\boldsymbol{k})c_{\boldsymbol{k}\sigma}^{+}c_{\boldsymbol{k}\sigma}+\sum_{\boldsymbol{q},j}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})a^{+}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}a\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\\&+\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{q},j}\sum_{\boldsymbol{k},\sigma}\widetilde{g}_{j\boldsymbol{q}}\left(a\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}+a^{+}\begin{bmatrix}-\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\right)c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\sigma}^{+}c_{\boldsymbol{k}\sigma},\end{aligned} \tag{6.5.33}$$

其中$\omega_j(\boldsymbol{q})$是实际的金属声子频率，而$\widetilde{g}_{j\boldsymbol{q}}$是考虑了电子的屏蔽效应后的电子与声子耦合的矩阵元，$\widetilde{g}_{j\boldsymbol{q}}\approx g_{j\boldsymbol{q}}\sqrt{\Omega_j(\boldsymbol{q})/\omega_j(\boldsymbol{q})}/\varepsilon(\boldsymbol{q},0)$.

如果把电子与声子的耦合项当作微扰，则电子自能的最简单图形为，按松原表象具体写出来，就是

$$\begin{aligned}\Sigma^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{k},\mathrm{i}k_n)=&-\frac{1}{V\beta}\sum_{j,\boldsymbol{q},m}\widetilde{g}_{j\boldsymbol{q}}^2G_0^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\mathrm{i}k_n+\mathrm{i}\omega_m)D_j^{\mathrm{M}}(-\boldsymbol{q},\mathrm{i}\omega_m)\\=&\int\frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^3}\sum_j|\widetilde{g}_{j\boldsymbol{q}}|^2\left\{\frac{n_j(\boldsymbol{q})+1-f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})}{\mathrm{i}k_n-\varepsilon(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})-\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})}\right.\\&\left.-\frac{n_j(\boldsymbol{q})-f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})}{\mathrm{i}k_n-\varepsilon(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})+\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})}\right\},\end{aligned} \tag{6.5.34}$$

其中$n_j(\boldsymbol{q})\equiv 1/\{\exp[\beta\omega_j(\boldsymbol{q})]-1\}$和$f(\boldsymbol{k})\equiv 1/\{\exp[-\beta\varepsilon(\boldsymbol{k})]+1\}$分别是理想玻色和费米系统的分布函数(在$\varepsilon(\boldsymbol{k})$中已经扣除了化学势).

在低温时，声子数极少，可以略去，$n_j(\boldsymbol{q})\approx 0$. 利用解析开拓把虚频率取为实频率，$\mathrm{i}k_n\to u+\mathrm{i}\delta$，可以得到电子自能为

$$\Sigma(\boldsymbol{k},u)=\int\frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^3}\sum_j|\tilde{g}_{jq}|^2\left\{\frac{1}{u-\varepsilon(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})-\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})+\mathrm{i}\delta}\right.$$

$$\left.-\frac{2\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})}{[u-\varepsilon(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})+\mathrm{i}\delta]^2-[\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})]^2}\right\}.\tag{6.5.35}$$

在这个式子中随动量和能量变化最剧烈的是费米分布函数 $f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})$，而(6.5.35)式右边的第一项的贡献近似为一个常数，在考虑自能的变化时可以把它忽略. 如果把波矢 $\boldsymbol{k}$ 取在费米面附近，则有 $\varepsilon(\boldsymbol{k})\approx\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}})$，$\partial f(\boldsymbol{k})/\partial\varepsilon(\boldsymbol{k})\approx-\delta[\varepsilon(\boldsymbol{k})]$，自能实部的导数近似等于一个在费米面上的积分

$$\lambda(\hat{\boldsymbol{k}})\equiv\mathrm{Re}\left[-\frac{\partial\Sigma(\boldsymbol{k},u)}{\partial u}\right]_{u=0,\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}}=\frac{2}{(2\pi)^3}\sum_j\iint_{\mathrm{F.S.}}\frac{\mathrm{d}^2k'}{v_{\mathrm{F}}}\frac{|\tilde{g}_{j,\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}|^2}{\omega_j(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')},\tag{6.5.36}$$

其中符号 F. S. 表示积分在费米面上进行.

从 Dyson 方程出发可以得到考虑与声子耦合后的电子格林函数

$$G^{-1}=G_0^{-1}-\Sigma,\tag{6.5.37}$$

即

$$G^{-1}(\boldsymbol{k},u)=u-\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}})-\Sigma(\boldsymbol{k},u),$$

$$G(\boldsymbol{k},u)\approx z_{\mathrm{F}}/[u-z_{\mathrm{F}}\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}})],\tag{6.5.38}$$

其中

$$z_{\mathrm{F}}\equiv1\Big/\left[1-\frac{\partial\Sigma(\boldsymbol{k},u)}{\partial u}\right]_{u=0,\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}}.\tag{6.5.39}$$

可以看出电子与声子耦合后费米速度发生了改变，为

$$z_{\mathrm{F}}v_{\mathrm{F}}=\frac{z_{\mathrm{F}}\hbar k_{\mathrm{F}}}{m_b}=\frac{\hbar k_{\mathrm{F}}}{m^*},$$

其中电子新的有效质量 m^* 为

$$\frac{m^*}{m_{\mathrm{b}}}=z_{\mathrm{F}}^{-1}=1+\bar{\lambda},\tag{6.5.40}$$

相当于电子的质量由能带计算中的有效质量 m_{b} 增加到 m^*. 这个促进质量增大的因子 $\bar{\lambda}$ 被称为"质量增强因子"，通常以在费米面上平均效应的形式给出，即

$$\bar{\lambda}=\frac{\iint_{\mathrm{F.S.}}\frac{\mathrm{d}^2k}{v_{\mathrm{F}}}\lambda(\hat{\boldsymbol{k}})}{\iint_{\mathrm{F.S.}}\frac{\mathrm{d}^2k}{v_{\mathrm{F}}}}=\frac{2}{(2\pi)^3\iint_{\mathrm{F.S.}}\frac{\mathrm{d}^2k}{v_{\mathrm{F}}}}\sum_j\iint_{\mathrm{F.S.}}\frac{\mathrm{d}^2k}{v_{\mathrm{F}}}\iint_{\mathrm{F.S.}}\frac{\mathrm{d}^2k'}{v_{\mathrm{F}}'}\frac{|\tilde{g}_{j,\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}|^2}{\omega_j(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')}.\tag{6.5.41}$$

四、声子对电子间相互作用的影响

电子与声子的耦合作用除了使得电子的有效质量增加外，还影响到电子之间

的相互作用.一个电子与离子实作用可以释放出一个声子,而这个声子可以被另外一个电子吸收,通过这种虚过程两个电子可以相互作用.如图 6.5.1 所示,在有电子与声子耦合的系统,电子之间除了有库仑势,还有通过声子媒介产生的电子间相互作用,总的相互作用势为

$$V_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{q},\omega)=\frac{V(\boldsymbol{q})}{\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)}+V_j(\boldsymbol{q},\omega), \tag{6.5.42}$$

$V_{\mathrm{eff}}=$

图 6.5.1 V_{eff}示意

其中由于声子引起的电子间相互作用为

$$V_j(\boldsymbol{q},\omega)=|\tilde{g}_{j\boldsymbol{q}}|^2D_j(\boldsymbol{q},\omega)=|\tilde{g}_{j\boldsymbol{q}}|^2\frac{2\omega_j(\boldsymbol{q})}{\omega^2-\omega_j^2(\boldsymbol{q})}. \tag{6.5.43}$$

因为声子频率一般远小于费米能 E_{F} 和等离体子的频率,而介电函数 $\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)$在这个频率范围一般是正值,所以电子之间的库仑势 $V(\boldsymbol{q})/\varepsilon(\boldsymbol{q},\omega)$是排斥势.然而由声子引起的电子间相互作用随频率的变化很大,当 $\omega<\omega_j(\boldsymbol{q})$时,$V_j(\boldsymbol{q},\omega)$是负值,如图 6.5.2 所示.因此在$|\omega|<\omega_j(\boldsymbol{q})$频率范围,电子间的有效作用势 $V_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{q},\omega)$是一个吸引势.

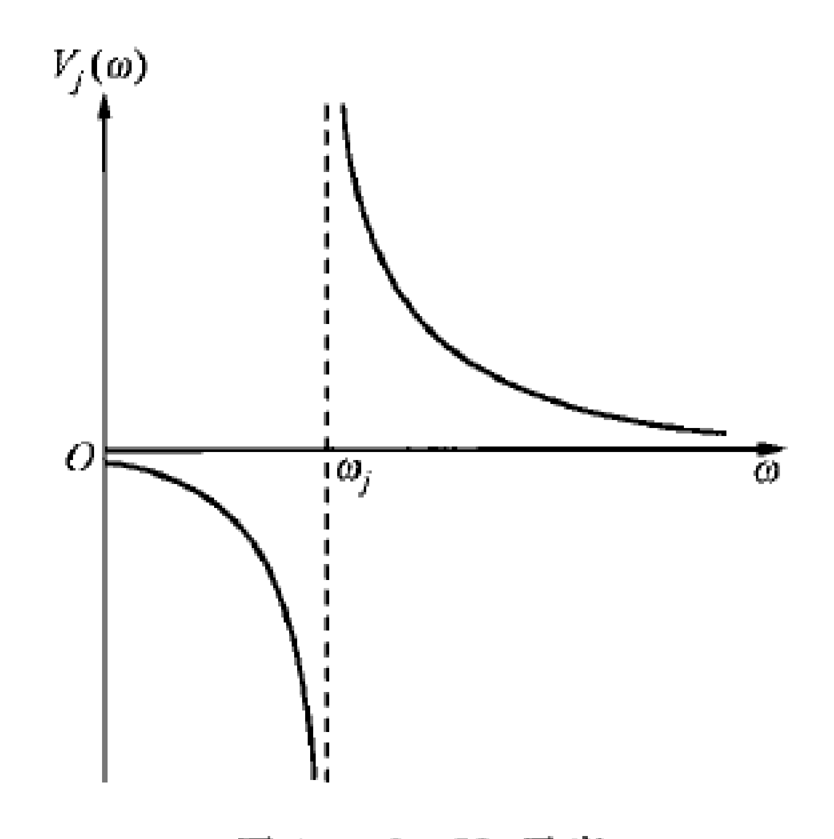


图 6.5.2 V_j 示意

库珀(Cooper)指出,由于这种有效吸引势,在费米面附近会出现束缚电子对现象,这种电子对被称为库珀对.他的结论是基于以下分析:设在费米面外面有一对波矢和自旋状态分别为 $\boldsymbol{k}(\uparrow)$和$-\boldsymbol{k}(\downarrow)$的电子,即总自旋和动量都为零的电子对.含这样一对电子的系统的波函数可写为

$$|\psi\rangle=\sum_{\boldsymbol{k}}g(\boldsymbol{k})c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^{+}c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{+}|0^{(N)}\rangle, \tag{6.5.44}$$

其中$|0^{(N)}\rangle$为 N 个费米子在无相互作用时的基态.这样的波函数满足的本征值方

程为

$$g(\boldsymbol{k})\varepsilon_k + \sum_{\boldsymbol{k}'}{}' g(\boldsymbol{k}')V_{\text{eff}}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') = (E+2\varepsilon_F)g(\boldsymbol{k}), \tag{6.5.45}$$

其中 E 为本征值，ε_k 为单电子能量，ε_F 为费米能量.

在(6.5.45)式中，为了方便起见，电子之间的有效相互作用 $V_{\text{eff}}(\boldsymbol{k},\omega)$ 被当作一个瞬时势 $V_{\text{eff}}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$. 但是由(6.5.43)式可以看出吸引势出现 $V_{\text{eff}}(\boldsymbol{k},\omega)<0$ 的条件是 $|\omega|<\omega_j(\boldsymbol{q})$. 另一方面，由于频率 ω 对应着电子能量的变化，而最活跃的电子总在费米面附近，所以电子与声子产生耦合的近似条件为 $\hbar|\omega|>|\varepsilon_{k'}-\varepsilon_F|$. 因此在(6.5.45)式求和有限制条件 $|\varepsilon_{k'}-\varepsilon_F|<\hbar\omega_D$，其中 ω_D 是德拜频率.

由声子引起的电子间相互作用是一个短程势，而泡利不相容定理禁止自旋相同的电子处在同一位置，所以在库珀问题中考虑的两个电子自旋相反. 此外，还通常对 $V_{\text{eff}}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$ 采取 s 波近似，把它当作一个不随波矢变化的常数，有

$$V_{\text{eff}}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') = \begin{cases} -U, & \text{当 } |\varepsilon_k-\varepsilon_F|<\hbar\omega_D,\ |\varepsilon_{k'}-\varepsilon_F|<\hbar\omega_D, \\ 0, & \text{否则}, \end{cases} \tag{6.5.46}$$

其中 $V>0$. 这样一来，(6.5.45)式就可写为

$$(-2\varepsilon_k+E+2\varepsilon_F)g(\boldsymbol{k}) = C, \quad C \equiv -U\sum_{\boldsymbol{k}'}{}' g(\boldsymbol{k}'), \tag{6.5.47}$$

其中求和的限制条件为

$$|\varepsilon_{k'}-\varepsilon_F|<\hbar\omega_D. \tag{6.5.48}$$

利用(6.5.47)式可以得到电子对的波函数系数 $g(\boldsymbol{k})$ 与常数 C 的关系，再代到 C 的定义式中便可得到本征值 E 的方程

$$1 = U\sum_{\boldsymbol{k}'}{}' \frac{1}{-E+2\varepsilon_{k'}-2\varepsilon_F}. \tag{6.5.49}$$

如果定义变量 $\xi' \equiv \varepsilon_{k'}-\varepsilon_F$，并利用态密度定义

$$N(\xi'+\varepsilon_F) \equiv \sum_{\boldsymbol{k}'}\delta(\varepsilon_{k'}), \tag{6.5.50}$$

(6.5.49)式就可以写为

$$1 = U\int_0^{\hbar\omega_D}\omega_D \frac{N(\xi'+\varepsilon_F)}{2\xi'-E}\mathrm{d}\xi'. \tag{6.5.51}$$

因为 $\hbar\omega_D$ 是一个很窄的能量范围，所以可以用费米面上的态密度 $N(\varepsilon_F)$ 来近似代表在 $0<\xi'<h\omega_D$ 区间任意能量的态密度，于是得到关系式

$$1 = \frac{1}{2}N(\varepsilon_F)U\ln\left|\frac{E-2\hbar\omega_D}{E}\right|, \tag{6.5.52}$$

以及电子对的本征能量

$$E = -\frac{2\hbar\omega_D}{e^{2/[N(\epsilon_F)U]}-1}. \qquad (6.5.53)$$

负的能量本征值 E 表明电子对形成了一个束缚态. 在弱相互作用区间, $N(\epsilon_F)U \ll 1$, 束缚态的能量可近似为

$$E \approx -2\hbar\omega_D e^{-2/[N(\epsilon_F)U]}.$$

以上结果表明只要电子间的有效作用势是吸引势, 不论多么小, 在费米球外的一对电子的能量本征值就可低于 $2\epsilon_F$, 形成一个束缚能为 $|E|$ 的电子对束缚态. 由此可以推论, 在绝对零度, 由于可以产生这种电子对的束缚态来降低能量, 以前讨论过的费米液体形式的态就不再是能量最低的态, 在费米面附近的电子将纷纷退出费米海从而形成一个个束缚对.

然而, 以上推导只考虑了处在费米面外的一对电子, 并没有考虑有多个电子对的情况, 也没有考虑到有效的相互吸引势对费米面内电子状态的影响. 针对这个多体问题, 在库珀对结果的基础上, Bardeen, 库珀, Schrieffer(BCS)在 1957 年设想出一个可以容纳多个电子对的多电子基态

$$|G_s\rangle = \prod_k{}'(u_k + v_k c^+_{-k\downarrow} c^+_{k\uparrow})|0\rangle, \qquad (6.5.54)$$

其中 $|0\rangle$ 是电子的真空态, u_k 和 v_k 是系数, 满足

$$u_k^2 + v_k^2 = 1, \quad \sum_k{}' v_k^2 = N/2.$$

从(6.5.54)式 BCS 波函数可以看出所有电子对在运动时都是相干的, 换句话说, 它们都必须有共同的相位. 由测不准关系可以估计出电子对运动时相干的空间范围, 也就是库珀对的尺寸 ρ_c,

$$\rho_c \sim \frac{\hbar}{\delta p} \sim \frac{\hbar v_F}{|E|} \sim \frac{E_F}{k_F|E|}. \qquad (6.5.55)$$

所有的电子对具有共同的相位, 显示出波粒二象性, 这种类型的现象被称为宏观量子现象. 多个电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间形成这样的有序态, 在电输运上就表现出"超导"现象. 在第七章中将更详细地讨论超导现象.

§6.6 声子对射束的散射

在本章最后一节来讨论声子与射束的相互作用, 也就是散射问题. 晶体对各种射束的散射可以根据在散射过程中有无声子态的跃迁分为非弹性和弹性两大类. 弹性散射就是衍射, 首先来讨论 X 射线在晶体中的衍射.

由于 X 射线频率很高, 离子运动很难响应, 它的散射只能来自于电子的电荷密度振荡. 一个位于原点的原子使 X 射线由波矢为 $\boldsymbol{k}_i$ 散射到 $\boldsymbol{k}_f$ 上的散射振幅可写为

$$F_A(\boldsymbol{s}) = a\int e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}}\rho_A(\boldsymbol{r})d^3r, \tag{6.6.1}$$

其中 $\boldsymbol{s}\equiv\boldsymbol{k}_f-\boldsymbol{k}_i$，$|\boldsymbol{k}_i|=|\boldsymbol{k}_f|$，$\rho_A(\boldsymbol{r})$是原子的电荷密度，$a$ 是一个常数. 散射振幅是分析散射问题的关键.

一、弹性散射条件

如果不考虑晶格振动，每个原子都处于平衡位置 $\boldsymbol{R}_n$，则整个晶体的散射振幅为

$$F_A(\boldsymbol{s})\sum_n e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}_n}. \tag{6.6.2}$$

显然，它不为零的条件是

$$\boldsymbol{s} = \boldsymbol{B}_m, \tag{6.6.3}$$

其中 $\boldsymbol{B}_m$ 是倒格矢. 这就是衍射的布拉格条件.

二、格波散射的守恒条件

如果考虑有一波矢为 $\boldsymbol{q}$ 并且频率为 ω 的格波同时在晶体中传播，则散射振幅应为

$$F_A(\boldsymbol{s})\sum_n e^{i\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{u}_n)}, \tag{6.6.4}$$

其中格波振幅为

$$\boldsymbol{u}_n = \boldsymbol{u}_0\sin(\omega t-\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n). \tag{6.6.5}$$

可以利用贝塞尔函数 J_m 的公式

$$e^{i\alpha\sin\theta} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(\alpha)e^{im\theta}$$

来展开散射振幅(6.6.4)式，得到

$$\begin{aligned} F_A(\boldsymbol{s})\sum_n e^{i\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{u}_n)} &= F_A(\boldsymbol{s})\sum_m\sum_n J_m(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_0)e^{i(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}_n+m\omega t-m\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n)} \\ &= F_A(\boldsymbol{s})\sum_m J_m(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_0)e^{im\omega t}\sum_n e^{i(\boldsymbol{s}-m\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{R}_n}. \end{aligned} \tag{6.6.6}$$

在上式中对 n 求和后第 m 项不为零的条件为

$$\boldsymbol{s}-m\boldsymbol{q} = \boldsymbol{B}_l, \tag{6.6.7}$$

与布拉格条件(6.6.3)式比较可以看出，在非弹性散射中，X 射线的动量可以通过激发或者消灭格波而改变. 在这个过程中能量也是守恒的，考虑时间振荡因子 $e^{im\omega t}$ 后可以得到散射波频率满足的条件

$$\omega_f = \omega_i - m\omega, \tag{6.6.8}$$

所以(6.6.6)式中第 m 项反映的物理图像是在散射过程中激发了 m 个声子.

三、散射强度

在上面的计算中，把原子偏离平衡位置的位移 $\boldsymbol{u}_n$ 当作经典的矢量来处理. 但是要准确计算晶体的散射性质，就需要考虑晶格振动的量子态，利用声子算符来表达 $\boldsymbol{u}_n$，这样由散射引起晶格从 X_I 态跃迁到 X_M 态的矩阵元是

$$F_A(\boldsymbol{s})\sum_n e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}_n}\langle X_M \mid e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_n} \mid X_I\rangle.$$

利用量子力学中费米黄金定则可以得到单位时间跃迁概率正比于

$$|F_A(\boldsymbol{s})|^2\sum_n\sum_{n'} e^{i\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})}\langle X_I \mid e^{-i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_{n'}} \mid X_M\rangle\langle X_M \mid e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_n} \mid X_I\rangle\delta(E_M-E_I-\hbar\Delta\omega), \tag{6.6.9}$$

其中 $\Delta\omega=\omega_i-\omega_f$. 可以进一步把(6.6.9)式的 δ 函数写作 $\int e^{i(E_M-E_I-\hbar\Delta\omega)t/\hbar}dt/(2\pi)$，并且利用海森伯表象 $A^H(t)\equiv e^{iHt/\hbar}Ae^{-iHt/\hbar}$，这样跃迁概率就正比于

$$\sum_{n,n'}e^{i\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})}\int e^{-i\Delta\omega t}\langle X_I \mid e^{-i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_{n'}^H(0)} \mid X_M\rangle\langle X_M \mid e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_n^H(t)} \mid X_I\rangle dt. \tag{6.6.10}$$

如果对所有可能的 X_M 态求和，就可以得到射束动量改变为$\hbar\boldsymbol{s}$ 并且能量改变为$\hbar\Delta\omega$ 的散射概率，它正比于

$$\sum_n\sum_{n'}e^{i\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})}\int e^{-i\Delta\omega t}\langle X_I \mid e^{-i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_{n'}^H(0)}e^{i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_n^H(t)} \mid X_I\rangle dt. \tag{6.6.11}$$

如果再对某一温度下各种可能的初态 $|X_I\rangle$ 求统计平均，就得到在该温度的散射强度.

为此，进一步把 $\boldsymbol{u}_n$ 用格波坐标展开

$$\boldsymbol{u}_n^H(t) = \frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{q,j}\tilde{Q}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\boldsymbol{e}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n},$$

$$\tilde{Q}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}=\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\boldsymbol{q})}}\left(a^H\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}+a^{H+}\begin{bmatrix}-\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\right), \tag{6.6.12}$$

而在简谐近似下声子算符随时间的演化关系近似为

$$a^H\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}=a\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}e^{-i\omega_j(\boldsymbol{q})t},\quad a^{H+}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}=a^+\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}e^{i\omega_j(\boldsymbol{q})t}. \tag{6.6.13}$$

将以上两式代入(6.6.11)式并利用 Baker-Hausdorf 定理 $e^Ae^B=e^{(A+B)}e^{[A,B]/2}$，可证明关联函数具有如下形式，

$$\langle\exp[-i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_{n'}^H(0)]\exp[i\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_n^H(t)]\rangle_T = \exp[-F_{nn'}],$$

其中

$$F_{nn'} = \exp\left\{-\frac{1}{2}\langle|\boldsymbol{s}\cdot[\boldsymbol{u}_n^H(t)-\boldsymbol{u}_{n'}^H(0)]|^2\rangle_T-\frac{1}{2}[\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_n^H(t),\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_{n'}^H(0)]\right\}$$

$$= \frac{\hbar}{2MN}\sum_{q,j}\frac{1}{\omega_j(\boldsymbol{q})}\left|\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{e}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\right|^2\{[2n_j(\boldsymbol{q})+1](1-\cos\theta_{nn'})-\mathrm{i}\sin\theta_{nn'}\},$$

(6.6.14)

$n_j(\boldsymbol{q})$是第 j 支波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的声子的热平衡数目

$$n_j(\boldsymbol{q}) = 1/[\mathrm{e}^{\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})/(k_BT)}-1], \tag{6.6.15}$$

$$\theta_{nn'} \equiv \boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})+\omega_j(\boldsymbol{q})t, \tag{6.6.16}$$

如果定义参数

$$2W \equiv \frac{\hbar}{2MN}\sum_{q,j}\frac{1}{\omega_j(\boldsymbol{q})}\left|\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{e}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\right|^2[2n_j(\boldsymbol{q})+1], \tag{6.6.17}$$

可以证明它对应着由于格点偏离平衡位置而引起的相位涨落，即

$$2W = \langle|\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_n|^2\rangle_T. \tag{6.6.18}$$

可以得到散射强度正比于

$$\sum_{n,n'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})}\mathrm{e}^{-F_{nn'}} = \sum_{n,n'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})-2W+\frac{\hbar}{2MN}\sum_{q,j}\frac{1}{\omega_j(\boldsymbol{q})}\left|\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{e}\begin{bmatrix}\boldsymbol{q}\\ j\end{bmatrix}\right|^2\{\cos\theta_{nn'}[1+2n_j(\boldsymbol{q})]+\mathrm{i}\sin\theta_{nn'}\}}.$$

(6.6.19)

它的零级近似是

$$\mathrm{e}^{-2W}\sum_{n,n'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})}, \tag{6.6.20}$$

表明在布拉格衍射条件中增添了一个减弱因子 e^{-2W}，被称为德拜-沃勒(Debye-Waller)因子，它是由于晶格振动引起原子偏离格点造成的. 如果用德拜频谱代入(6.6.17)式就可得到

$$2W = \frac{3}{2}\frac{\hbar^2 s^2}{2M}\frac{1}{k_B\theta_D}\left[1+\frac{2\pi^2}{3}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\right], \tag{6.6.21}$$

其中 θ_D 是德拜温度. 这个结果表明 $2W$ 随着温度降低而减小，和原子振动幅度的减弱是一致的，但是即使在零温度由于零点振动它也不是零.

如果将(6.6.19)式最右端的指数项展开，就可得到高阶项，其中第一级项正比于

$$\mathrm{e}^{-2W}\sum_{n,n'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})}\{[n_j(\boldsymbol{q})+1]\mathrm{e}^{\mathrm{i}[\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})+\omega_j(\boldsymbol{q})t]}+n_j(\boldsymbol{q})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}[\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})+\omega_j(\boldsymbol{q})t]}\}.$$

(6.6.22)

考虑到需要在(6.6.10)式中对时间进行积分 $\int \mathrm{d}t\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta\omega t}$ 以及对格点求和 $\sum_{n,n'}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_{n'})}$，显然一级项不为零的条件是

$$\Delta\omega = \pm\,\omega_j(\boldsymbol{q}), \quad \boldsymbol{s}\pm\boldsymbol{q} = \boldsymbol{B}_l, \tag{6.6.23}$$

对应着偏离布拉格衍射方向吸收或放出一个声子的非弹性散射过程. 如果考虑展

开式中更高阶项，就可以得到吸收或放出多个声子的非弹性散射强度.

在这里讲到的声子对射束散射的规律具有普遍性，它不仅适用于电磁波而且也适用于中子，不同之处只在于一个散射因子常数. 因此，各种不同的粒子束原则上都能用来测量声子谱. 但要保证实验测量的精确和便利，就需要粒子能量尽可能与声子能量的量级相近.

参考文献

[1] Born M, Huang K. Dynamical theory of crystal lattice. Clarenden Press, Oxford, 1954.
[2] Lynddane R H, Sachs R G. Teller E. Phys. Rev., 1941, 59: 673.
[3] Fröhlich H. Advances in Physics, 1954, 3: 325.
[4] 尹道乐，章立源. 中国科学，1982, 25: 1187.

第六章习题

(1) 为什么透明的离子晶体会对一定波长的垂直入射光产生全反射? 如何理解图 6.1.1 中极化激元的频率禁区? 利用(6.1.30)式计算电磁波穿入晶体的趋肤深度.
(2) 什么叫“大极化子”? 这种描述方法在哪类材料中运用? 为什么?
(3) 什么叫“大激子”? 试分析这种描述方法的适用条件和波函数的特征.
(4) 什么叫“自旋波”? 它遵守哪种量子统计规律? 在铁磁体中，在长波极限下，它的频率随外磁场如何变化?
(5) 写出铁磁体海森伯模型在 Holstein-Primakoff 变换下的四阶表达项，计算这些项对自旋波频率的影响.
(6) 计算在正方体晶格上反铁磁海森伯模型中自旋波的频率.
(7) 你认为电子-声子相互作用应该使“裸”声子频率升高还是降低? 为什么? 这种效应与电子-声子耦合强度的关系如何?
(8) 由于电子与声子耦合，电子之间产生有效相互作用. 如果用瞬时的接触势来近似，那么为什么这种作用只能存在于自旋不同的电子之间?
(9) 什么叫库珀对? 它的形成条件是什么?
(10) 什么叫德拜-沃勒因子? 证明在德拜频谱近似下德拜-沃勒因子的表达式(6.6.21)式.

第七章　宏观量子现象和强关联现象

由于电子之间的相互作用，一些多电子系统的基态并不是费米液体理论描述的正常态，而是具有某种对称性破缺的宏观量子态，例如 BCS 超导态. 在有限温度会发生从正常态到宏观量子态的相变. 在玻色子系统中也会出现宏观量子现象，例如玻色-爱因斯坦凝聚和超流现象. 电子系统中的无序和杂质会导致局域化、近藤效应、整数量子霍尔效应等奇特强关联现象的出现. 本章将对这些现象进行介绍.

§7.1　超导电性

一、超导基态和能隙

在上一章讲到由于电子与声子的耦合，电子之间有可能存在有效的相互吸引势，会导致电子配对(形成库珀对). 为了方便地研究这个多电子问题，通常对吸引势采取瞬时势和 s 波近似，这样系统的哈密顿量可以写为

$$H = \sum_{k,\sigma}\varepsilon_k c_{k\sigma}^{+}c_{k\sigma} - V\sum_{k,k',q}{}' c_{-k+q\downarrow}^{+}c_{k+q\uparrow}^{+}c_{k'+q\uparrow}c_{-k'+q\downarrow}, \tag{7.1.1}$$

其中 $V>0$，ε_k 是单电子的能量，$c_{k\sigma}^{+}$ 和 $c_{k\sigma}$ 是电子算符，求和的限制条件是电子应满足 $|\varepsilon_k-\varepsilon_F|<\hbar\omega_D$.

从哈密顿量(7.1.1)式中可以看出一对自旋相反的电子经过相互作用后相对动量发生改变，但是总动量 $2\hbar\boldsymbol{q}$ 守恒. 当 $\boldsymbol{q}=0$ 时，如果一个电子的能量 ε_k 满足求和限制条件 $|\varepsilon_k-\varepsilon_F|<\hbar\omega_D$，另一个电子的能量 ε_{-k} 必然也满足. 但是当 $\boldsymbol{q}\neq 0$ 时，在某些波矢 $\boldsymbol{k}$ 就会出现 $|\varepsilon_{k+q}-\varepsilon_F|<\hbar\omega_D$ 而 $|\varepsilon_{-k+q}-\varepsilon_F|>\hbar\omega_D$ 的情况. 因此当 $\boldsymbol{q}=0$ 时能够配对的电子对最多，最有可能形成系统的基态. Bardeen，库珀和 Schrieffer (BCS)[1] 提出了一个更简单的哈密顿量 H_{red} 来描述这种情况，

$$H_{\text{red}} = \sum_{k,\sigma}\varepsilon_k c_{k\sigma}^{+}c_{k\sigma} - V\sum_{k,k'}{}' c_{-k\downarrow}^{+}c_{k\uparrow}^{+}c_{k'\uparrow}c_{-k'\downarrow}. \tag{7.1.2}$$

针对这个哈密顿量，BCS 利用变分原理找到了一个如(6.5.54)式的“超导基态”.

在这里我们介绍一种更常用的平均场处理方法. 假设电子对是相干的，产生平均场

$$\Delta \equiv V\sum_{k}{}'\langle c_{k\uparrow}c_{-k\downarrow}\rangle, \tag{7.1.3}$$

其中 Δ 是一个待定的复数. 在一个均匀系统中总可以通过场算符的相位变换使得

Δ为实数，所以在以下的讨论中把它当作正实数来处理. 由于在相干态粒子数不守恒，需要在巨正则系综里来讨论，所以在哈密顿量中需要减去μN，其中μ是化学势，N是总的巡游电子数. 因此可以得到在平均场近似下的有效哈密顿量

$$H_0 = \sum_{k,\sigma}(\varepsilon_k - \mu)c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} - \Delta\sum_k{}'(c_{-k\downarrow}^+ c_{k\uparrow}^+ + c_{k\uparrow}c_{-k\downarrow}) + \frac{\Delta^2}{V}. \qquad (7.1.4)$$

只有满足求和限制条件的电子才受到平均场的作用，以下集中考虑这些电子.

在哈密顿量(7.1.4)式中出现了两个湮没算符的乘积和两个产生算符的乘积，可以用博戈留波夫变换对它进行对角化，引入准粒子的湮没算符

$$a_{k\uparrow} = u_k c_{k\uparrow} + v_k c_{-k\downarrow}^+, \quad a_{-k\downarrow} = u_k c_{-k\downarrow} - v_k c_{k\uparrow}^+, \qquad (7.1.5)$$

其中u_k和v_k为待定系数，两式中右侧第二项的符号差别是为了满足$\{a_{-k\downarrow}, a_{k\uparrow}\}=0$. 除此之外，准粒子的场算符还应满足以下的对易关系

$$\{a_{k\sigma}, a_{k'\sigma'}\} = \{a_{k\sigma}^+, a_{k'\sigma'}^+\} = 0, \quad \{a_{k'\sigma'}, a_{k\sigma}^+\} = \delta_{k'k}\delta_{\sigma'\sigma},$$

从中可以得到变换系数需要满足的一个关系

$$u_k^2 + v_k^2 = 1. \qquad (7.1.6)$$

将电子的场算符用准粒子的场算符来表示

$$c_{k\uparrow} = u_k a_{k\uparrow} - v_k a_{-k\downarrow}^+, \quad c_{-k\downarrow} = u_k a_{-k\downarrow} + v_k a_{k\uparrow}^+, \qquad (7.1.7)$$

并代入平均场哈密顿量(7.1.3)式可以得到

$$H_0 = \sum_{k,\sigma}{}'E_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \sum_k{}'A_k(a_{-k\downarrow}^+ a_{k\uparrow}^+ + a_{k\uparrow}a_{-k\downarrow}) + C, \qquad (7.1.8)$$

其中

$$E_k = (\varepsilon_k - \mu)(u_k^2 - v_k^2) + 2\Delta u_k v_k,$$

$$A_k = -2(\varepsilon_k - \mu)u_k v_k + \Delta(u_k^2 - v_k^2),$$

$$C = \frac{\Delta^2}{V} + \sum_k{}'2[(\varepsilon_k - \mu)v_k^2 - \Delta u_k v_k].$$

要求变换后非对角项消失，令$A_k=0$，并利用(7.1.6)式，可解出变换系数及E_k与C：

$$u_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon_k - \mu}{E_k}\right), \quad v_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon_k - \mu}{E_k}\right),$$

$$E_k = \sqrt{(\varepsilon_k - \mu)^2 + \Delta^2}, \quad C = \frac{\Delta^2}{V} + \sum_k{}'[(\varepsilon_k - \mu) - E_k]. \qquad (7.1.9)$$

当$|\varepsilon_k - \varepsilon_F| > \hbar\omega_D$时，可以认为$u_k = \theta(\varepsilon_k - \varepsilon_F)$，$v_k = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_k)$，$E_k = |\varepsilon_k - \mu|$.

从以上结果可以看出在配对态真正的元激发是准粒子激发，它是电子与空穴的叠加，也是费米子. 准粒子的能量是E_k，它的最小值是Δ，因此Δ被称为"能隙". 由Δ的定义(7.1.3)式可以得到能隙方程

$$\Delta = V\sum_k{}'\frac{\Delta}{2E_k}\tanh\left(\frac{\beta}{2}E_k\right), \qquad (7.1.10)$$

其中用到了在巨正则系综中的平均值$\langle c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} \rangle = u_k v_k[1-2f_k]$,以及准粒子的平均数目 $f_k = \langle a_{k\sigma}^{+} a_{k\sigma} \rangle = 1/(e^{-\beta E_k}+1)$.

现在来讨论在零温度的情况,此时准粒子没有被激发,能隙方程可以简化为

$$1 = V\sum_k{}' \frac{1}{2E_k} = V\int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{N(\mu+\varepsilon)}{2\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}d\varepsilon, \tag{7.1.11}$$

其中 $N(\varepsilon)$是单电子能量分布的态密度.由于声子的能量上限$\hbar\omega_D$远小于费米能量,可以在(7.1.11)式右侧的积分中用来 $N(\mu)$来代替 $N(\varepsilon+\mu)$,得到

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh\{1/[N(\mu)V]\}} \approx 2\,\hbar\omega_D e^{\frac{-1}{N(\mu)V}}, \tag{7.1.12}$$

其中用到了条件 $N(\mu)V \ll 1$,这是针对电子与声子耦合比较弱的情况.对于强耦合的情况,由于分析方法比较复杂,这里不做介绍.从(7.1.12)式可以看出能隙Δ与吸引势强度 V 之间是倒数指数关系,在 $V\to 0$ 时不能用 V 来展开Δ,因此从无相互作用的电子系统出发并把相互作用当作微扰的任何处理方法都不适用于超导问题.

在基态$|G_s\rangle$没有任何准粒子,$a_{k\sigma}|G_s\rangle = 0$,从这个条件和泡利不相容定理出发可以得到基态的表达式

$$|G_s\rangle = \prod_k a_{k\uparrow} a_{k\downarrow}\ |0\rangle, \tag{7.1.13}$$

其中$|0\rangle$是巡游电子的真空态.利用(7.1.5)式把准粒子场算符用电子场算符来表示并且对波函数进行归一化后可以得到

$$|G_s\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_{-k\downarrow}^{+} c_{k\uparrow}^{+})\ |0\rangle. \tag{7.1.14}$$

从电子对场算符的平均值$\langle G_s | c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} | G_s \rangle = u_k v_k$,可以看出电子对是相位相干的,即具有同样的相位,因此超导基态是一个有对称性破缺的态.相位和粒子数类似于一对量子力学中的共轭算符,满足测不准原理.从(7.1.14)式可以看出,超导基态$|G_s\rangle$不是总巡游电子数的本征态.

在超导态准粒子的能量是 $E_k = \sqrt{(\varepsilon_k-\mu)^2+\Delta^2}$,准粒子态的态密度 $\rho(E)$为

$$\begin{aligned}\rho(E) &= \sum_k \delta(E-E_k)\\ &= \int \delta[E-\sqrt{(\varepsilon-\mu)^2+\Delta^2}]N(\varepsilon)d\varepsilon \approx \frac{2N(\mu)E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}\theta(E),\end{aligned} \tag{7.1.15}$$

其中 $N(\varepsilon)$是正常态电子的态密度.可以看出在费米面 $E=\Delta$,$\rho(E)$发散;当 $E<\Delta$ 时,$\rho(E)=0$.准粒子激发的能隙Δ确保了在受到外界扰动时,超导体内不会轻易激发准粒子而耗散能量,因此才会出现没有损耗的超导电流.

二、临界参量和比热

超导电性的实现需要一定的条件,如温度 T 低于某一临界温度 T_c,磁场 H 低

于某一临界磁场 H_c，等等. 首先来讨论无磁场时的临界温度 T_c，由于超导相变是第二类相变，因此在 T_c 应有 $\Delta=0$，从能隙方程(7.1.10)式可以得到 T_c 满足的方程

$$1=V\sum_k{}'\frac{\tanh[\beta_c(\varepsilon_k-\mu)/2]}{2(\varepsilon_k-\mu)}$$
$$\approx VN(\mu)\int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D}\frac{1}{2\varepsilon}\tanh\left(\frac{1}{2}\beta_c\varepsilon\right)d\varepsilon, \tag{7.1.16}$$

其中 $\beta_c=1/(k_BT_c)$. 在弱耦合的情况，$VN(\mu)\ll1$，可以得到 T_c 的表达式

$$k_BT_c=1.14\,\hbar\omega_D e^{\frac{-1}{N(\mu)V}}, \tag{7.1.17}$$

与零温度时能隙 Δ 的表达式(7.1.12)式相比较可得

$$\frac{2\Delta}{k_BT_c}=3.52, \tag{7.1.18}$$

这是 BCS 超导理论中的一个普适关系. 可以从能隙方程(7.1.10)式得到能隙随温度的变化关系，如图 7.1.1 所示.

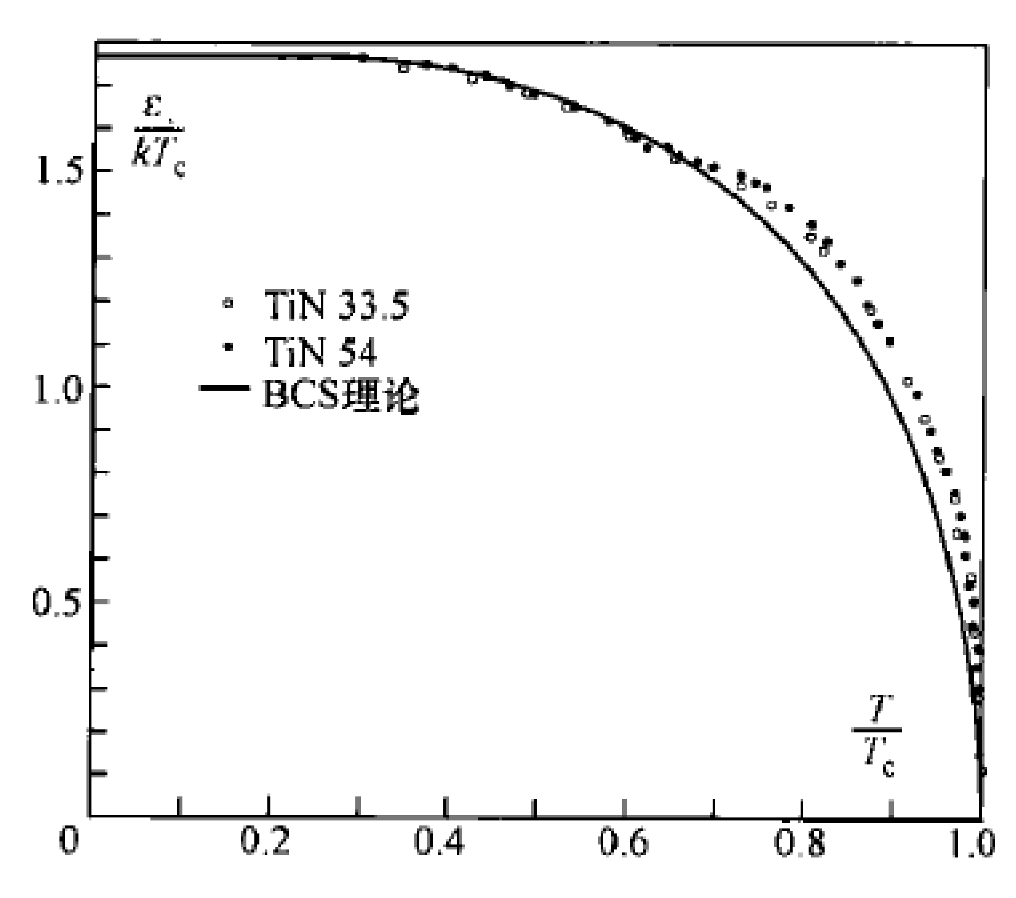


图 7.1.1 能隙与 T_c 之比随温度的变化关系[1]

没有外磁场时，超导体的自由能为 $F_s(T)=W(T)-TS$，其中熵 S 来自热激发的准粒子贡献

$$S=-2k_B\sum_k{}'[f_k\ln f_k+(1-f_k)\ln(1-f_k)]$$
$$\approx\int_0^\infty\frac{4N(\mu)d\varepsilon}{1+e^{\beta\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}}\frac{2\varepsilon^2+\Delta^2}{T\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}, \tag{7.1.19}$$

而内能 $W(T)$ 在平均场近似下为

$$W(T)=\sum_k{}'2E_kf_k+C=\sum_k{}'\left[(\varepsilon_k-\mu)+\left(E_k-\frac{\Delta^2}{2E_k}\right)(2f_k-1)\right]$$

$$\approx -N(\mu)\left[(\hbar\omega_{\mathrm{D}})^2+\frac{\Delta^2}{2}\right]+\int_0^\infty \frac{2N(\mu)\mathrm{d}\varepsilon}{1+\mathrm{e}^{\beta\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}}\frac{2\varepsilon^2+\Delta^2}{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}. \tag{7.1.20}$$

因此可得

$$F_{\mathrm{s}}(T)\approx -N(\mu)\left[\hbar(\omega_{\mathrm{D}})^2+\frac{\Delta^2}{2}\right]-\int_0^\infty \frac{2N(\mu)\mathrm{d}\varepsilon}{1+\mathrm{e}^{\beta\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}}\frac{2\varepsilon^2+\Delta^2}{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}. \tag{7.1.21}$$

如果在(7.1.21)式中令能隙 $\Delta=0$,就可以得到正常态的自由能 $F_{\mathrm{n}}(T)$. 超导体具有抗磁性,如果有外磁场,超导体内就会排斥磁场,造成自由能增加;而在正常态,磁场可以自由通过系统体内. 所以在有磁场的情况下,超导态与正常态的自由能之差为 $F_{\mathrm{s}}(T)-F_{\mathrm{n}}(T)+H^2/(8\pi)$. 在临界磁场 $H_{\mathrm{c}}(T)$,超导态与正常态的自由能相同,因此可以得到 $H_{\mathrm{c}}(T)$的表达式

$$\frac{H_{\mathrm{c}}^2(T)}{8\pi}=F_{\mathrm{n}}(T)-F_{\mathrm{s}}(T). \tag{7.1.22}$$

利用熵的公式(7.1.19)式和热力学公式可以得出超导态的电子比热

$$C_{\mathrm{es}}=T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}=2k_{\mathrm{B}}\beta^2\sum_k{}' f_k(1-f_k)\left(E_k^2+\frac{\beta}{2}\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}\beta}\right), \tag{7.1.23}$$

以及相应正常态的电子比热

$$C_{\mathrm{en}}=T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}=2k_{\mathrm{B}}\beta^2\sum_k{}' f_k(1-f_k)E_k^2\,\big|_{\Delta=0}. \tag{7.1.24}$$

可以看出在临界温度 T_{c},比热不连续,有跳跃

$$\Delta C=(C_{\mathrm{es}}-C_{\mathrm{en}})\,\big|_{T=T_{\mathrm{c}}}=k_{\mathrm{B}}N(\mu)\beta_{\mathrm{c}}^2\frac{\mathrm{d}\Delta^2}{\mathrm{d}\beta}\bigg|_{T=T_{\mathrm{c}}}. \tag{7.1.25}$$

从能隙方程(7.1.10)式可得在温度接近 T_{c} 时能隙近似为 $\Delta\approx 3.06k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}}\sqrt{1-T/T_{\mathrm{c}}}$,因此可以得到在临界温度 T_{c} 比热跳跃的大小为 $\Delta C/C_{\mathrm{en}}\approx 1.43$.

三、金兹堡-朗道理论

在 BCS 建立超导微观理论之前的 1950 年,金兹堡(Ginzberg)和朗道(Landau)(以下简为 G-L)就提出了一个描述超导电性的唯象理论[2],它的基础是朗道关于第二类相变的理论. 很多系统在较高温度处在无序的状态,但是当温度小于某一临界温度时会转变到有序的状态,朗道提出可以引入一个量来描述有序的程度,称为序参量. 针对超导体,G-L 提出描述超导态的序参量应该具有宏观波函数的形式,

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sqrt{n_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r})}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi(\boldsymbol{r})}, \tag{7.1.26}$$

其中 $n_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r})$是序参量的模平方,对应着超导电子的局域密度,$\phi(\boldsymbol{r})$是序参量的相位.

由于超导相变是第二类相变,在温度趋于临界温度 $T\to T_{\mathrm{c}}$ 时,序参量应趋于零,即 $\psi(\boldsymbol{r})\to 0$. 在 T_{c} 附近,序参量 $\psi(\boldsymbol{r})$非常小,G-L 假设 $\psi(\boldsymbol{r})$在空间变化缓慢,此时超导态与正常态的自由能密度之差应当可以展开成 $\psi(\boldsymbol{r})$的级数形式,

$$f_s - f_n = \frac{1}{2m^*}\left|\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla - \frac{e^*}{c}A\right)\psi\right|^2 + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{H^2}{8\pi}, \tag{7.1.27}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 是矢量势，$\nabla\times\boldsymbol{A}=\boldsymbol{H}$，$m^*$ 和 e^* 是有效的质量和电荷，α 和 β 是参数.

在(7.1.27)式中，原则上还应有更高阶的项，但在 T_c 附近这些项作用很小可以被忽略. 当 $T<T_c$ 时 $f_s<f_n$，当 $T>T_c$ 时 $f_s>f_n$，所以在 T_c 附近，参数 α 可以近似为 $\alpha=\alpha'(T-T_c)$，α' 和 β 可以近似为和温度无关的正常数. 在 G-L 理论中，有效的质量 m^* 和电荷 e^* 并不能被确定下来，在 1959 年戈里科夫(Gor'kov)从 BCS 微观理论出发利用格林函数方法推导出了 G-L 理论[3]，表明序参量 $\psi(\boldsymbol{r})$ 正比于 BCS 理论中的能隙函数，而且有效质量 m^* 和电荷 e^* 正是一对电子的质量和电荷，$m^*=-2m$，$e^*=-2e$.

在 G-L 理论中，超导态的总自由能为

$$F_s = \int f_s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3 r. \tag{7.1.28}$$

热力学平衡条件要求在平衡态自由能 F_s 是 ψ^* 和 ψ 的泛函极小值，即 $\delta F_s/\delta\psi^*=0$，$\delta F_s/\delta\psi=0$，由此就可以得到第一个 G-L 方程，

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla - \frac{e^*}{c}\boldsymbol{A}\right)^2\psi = 0. \tag{7.1.29}$$

在无磁场的情况下，可以得到均匀的序参量解

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \tag{7.1.30}$$

由电动力学中能量与磁场的依赖关系可以得到在平衡态超导电流的表达式，即第二个 G-L 方程，

$$\boldsymbol{J}_s = -c\frac{\delta F_s}{\delta\boldsymbol{A}} = \frac{-\mathrm{i}\hbar e^*}{2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}|\psi|^2}{m^* c}\boldsymbol{A} = e^* n_s \boldsymbol{v}_s, \tag{7.1.31}$$

其中 $n_s=|\psi|^2$ 和 $\boldsymbol{v}_s=(\hbar\nabla\phi - e^*\boldsymbol{A}/c)/m^*$ 分别是超导电子的密度和速度. 如果序参量的相位在各处相同，则超导电流为

$$\boldsymbol{J}_s = -e^{*2}n_s\boldsymbol{A}/(m^* c), \tag{7.1.32}$$

再利用 $\nabla\times\boldsymbol{H}=4\pi\boldsymbol{J}_s/c$ 以及 $\nabla\times\boldsymbol{A}=\boldsymbol{H}$ 可得磁场满足的方程

$$\nabla^2\boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{H}}{\lambda_L^2}, \tag{7.1.33}$$

其中 $\lambda_L=\sqrt{mc^2/(4\pi n_s e^{*2})}$. 从(7.1.33)式可以看出磁场在超导体中的分布随着深度增加而成指数式衰减，所以 λ_L 被称为穿透深度. 早在 1935 年伦敦(London)就利用它成功地解释了超导体的抗磁性，即迈斯纳(Meissner)效应，因此(7.1.33)式也

被称为伦敦方程[4]. (7.1.32)式反映出超导体中只有抗磁电流而没有顺磁电流，这个性质被称为伦敦刚性.

虽然 G-L 理论是一个唯象理论，它的应用却十分广泛，被用来解释各种各样的超导现象. 其中最引人瞩目的一个结果是在 1957 年，Abrikosov 从 G-L 理论出发，预见了在第二类超导体中有磁通格子结构[5].

§7.2　玻色-爱因斯坦凝聚与超流

与固体中的电子不同，^{4}He 原子是玻色子，在低温下由这种原子构成的液体显示出奇特的超流现象. 在 20 世纪 90 年代，在碱金属原子气体里成功地实现了玻色-爱因斯坦凝聚. 这些玻色子系统也是非常重要的凝聚态系统，与传统固体系统差别很大，但是许多性质又是相似的.

一、玻色-爱因斯坦凝聚(BEC)

在量子力学建立起来以后，人们发现自然界的基本粒子可以分为玻色子与费米子两大类. 玻色子遵从玻色-爱因斯坦统计，多个玻色子可以处在同一个单粒子态上. 在一个由无相互作用的全同玻色子组成的巨正则系综里，在能量为 ε 的单粒子态上玻色子数目的平均值为

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}, \tag{7.2.1}$$

其中 μ 为化学势. 在绝对零度 $T=0$，所有的粒子都处在能量最小的单粒子态上，这个现象被称为玻色-爱因斯坦凝聚.

在有限温度下，所有的单粒子态都有一定的几率被占据，总的粒子数可以写为

$$N = \sum_j n(\varepsilon_j) = N_0(T) + N_{exc}(T), \tag{7.2.2}$$

其中 j 是单粒子能级的标记，N_0 是在单粒子基态上的粒子数，N_{exc}是在单粒子激发态上的总粒子数. 在热力学极限下，激发态上的总粒子数可以用对能量的积分来表示

$$N_{exc}(T) = \int_0^\infty g(E)n(E)\mathrm{d}E, \tag{7.2.3}$$

其中 $g(E)$是单粒子的态密度，基态能量约定为零.

现在考虑一个简单情况，自由玻色子在一个体积为 V 的三维箱体内运动，此时有

$$g(E) = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2M}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}. \tag{7.2.4}$$

此时如果化学势为零，$\mu=0$，则由方程(7.2.3)式就可以得到激发态上的总粒子数

$$N_{\text{exc}}(T) \propto T^{3/2}; \tag{7.2.5}$$

如果化学势不为零，$\mu<0$，则 $N_{\text{exc}}(T)$更小. 所以必定存在一个临界温度 T_0，满足

$$\mu = 0, \quad N_{\text{exc}}(T_0) = N. \tag{7.2.6}$$

在此温度以下 $T<T_0$，$\mu=0$，单粒子基态上的粒子数是宏观的，即

$$\lim_{N\to\infty} \frac{N_0(T)}{N} \neq 0; \tag{7.2.7}$$

而在此温度以上 $T>T_0$，$\mu<0$，在热力学极限下激发态上的粒子数等于总的粒子数，

$$\lim_{N\to\infty} \frac{N_{\text{exc}}(T)}{N} = 1. \tag{7.2.8}$$

因此在这个系统里，玻色-爱因斯坦凝聚出现在临界温度 T_0 以下，所有处在单粒子基态上的玻色子形成凝聚体.

对于无相互作用的系统，很容易理解玻色-爱因斯坦凝聚现象. 但是自然界中的系统都是有相互作用的，这些系统的基态并不是由单粒子基态直接构成的. 针对如何判断在有相互作用的系统中是否出现了玻色-爱因斯坦凝聚，Penrose 和 Onsager 提出了以下的判据：如果单粒子的密度矩阵 $\rho(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\equiv\langle\psi^+(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r})\rangle$有一个宏观的本征值，则系统中出现了玻色-爱因斯坦凝聚，其中 $\psi(\boldsymbol{r})$是玻色子场算符. 在无相互作用的系统中不难理解这个判据，因为单粒子密度矩阵的各个本征值正比于在各个单粒子态上的粒子占据数，因此宏观本征值说明系统中出现了凝聚体.

虽然早在 20 世纪 20 年代玻色-爱因斯坦凝聚理论就被提出，但是直到 90 年代才在与理论描述接近的碱金属原子气体中观测到了玻色-爱因斯坦凝聚现象. 在这种电中性的原子气体中，原子之间的相互作用势是(5.7.2)式所描述的范德瓦耳斯势，由于在近距离发散它又被称为硬核势. 硬核势很不利于理论处理，因此在理论上需要一个能够代替它的有效势. 在低温和低能量的问题中，两个原子散射的主要结果是波函数中 s 波的相移 $\delta_{\text{S}}\approx -ka$，其中 $\boldsymbol{k}$ 是两个原子的相对波矢，a 是散射长度. 如两个原子之间的相互作用势是非常简单的接触势 $V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=g\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})$，其中 $g\equiv 4\pi\hbar^2 a/m$ 是耦合常数，则所得的 s 波相移和散射长度与硬核势结果完全一样. 所以在处理原子气体的低能问题中经常用接触势来代替硬核势，这样就可以用以下的哈密顿量来描述低温下的原子气体，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi^+(\boldsymbol{r})\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}) + U(\boldsymbol{r})\psi^+(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) + \frac{g}{2}\psi^+(\boldsymbol{r})\psi^+(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}), \tag{7.2.9}$$

其中 $U(\boldsymbol{r})$是外势.

现在来考虑凝聚体中的原子如何运动. 在海森伯表象中可得原子场算符的演化关系

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})+U(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})+g\psi^+(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}). \quad (7.2.10)$$

进一步考虑在零温度附近并且相互作用较弱的情况，这时绝大多数原子在凝聚体中，可以不考虑被激发的热原子. 在出现玻色-爱因斯坦凝聚时，系统具有相干性，场算符的期待值就是凝聚体的宏观波函数，$\phi(\boldsymbol{r})=\langle\psi(\boldsymbol{r})\rangle$. 所以此时场算符的运动方程(7.2.10)式可以近似为一个非线性的薛定谔方程，即 Gross-Pitaevski 方程，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\boldsymbol{r})+U(\boldsymbol{r})\phi(\boldsymbol{r})+g\mid\phi(\boldsymbol{r})\mid^2\phi(\boldsymbol{r}), \quad (7.2.11)$$

从中可以解出凝聚体中原子的运动规律. 当系统在平衡态时，$i\hbar\partial\phi(\boldsymbol{r})/\partial t=\mu\phi(\boldsymbol{r})$，其中 μ 是化学势. 如果此时外势的变化比较缓慢，则可以采用针对玻色子的托马斯-费米近似，忽略(7.2.11)式中的动能项，得到凝聚体的原子密度分布

$$n(\boldsymbol{r})=\mid\phi(\boldsymbol{r})\mid^2\approx\frac{\mu-U(\boldsymbol{r})}{g}. \quad (7.2.12)$$

在 Gross-Pitaevski 方程中考虑的仅仅是凝聚体中的原子，但是在有相互作用的系统里并不是所有的原子都处在凝聚体中. 现在来考虑在零温度时的基态结构，为了简单起见只考虑各向同性的系统，忽略哈密顿量(7.2.9)式中的外势项. 对于相互作用较弱的情况，可以只考虑围绕凝聚体的高斯涨落(二次项)，可得 $H-\mu N\approx H_0+H_2$，$H_0=-\mu n_0+gn_0^2/2$ 为凝聚体的巨正则势能，涨落部分为

$$H_2=\sum_k{}'(\varepsilon_k+2gn_0-\mu)\psi_k^+\psi_k-\frac{gn_0}{2}\sum_k{}'(\psi_{-k}^+\psi_k^++\psi_k\psi_{-k}), \quad (7.2.13)$$

其中 $\psi_0=\langle\psi\rangle$，$n_0=|\psi_0|^2$，并且取 ψ_0 为实数. 由于原子凝聚在零动量的态上，上式中求和的限制条件是所有非零的波矢. 凝聚体的密度大小应使巨正则势为极小值，因此有 $\partial H_0/\partial n_0=0$，即 $\mu=gn_0$.

涨落部分的哈密顿量(7.2.13)式包括非对角项，可以利用针对玻色子的博戈留波夫变换把它对角化，具体步骤与上节(7.2.5)—(7.2.9)式相似，最后得到

$$H_2=C+\sum_k{}'E_kb_k^+b_k, \quad (7.2.14)$$

其中

$$C=8Vm^{3/2}(gn_0)^{5/2}/(15\pi^2\hbar^3),\quad E_k=\sqrt{\varepsilon_k(\varepsilon_k+2gn_0)},\quad \varepsilon_k\equiv\hbar^2k^2/(2m),$$

准粒子场算符的定义是

$$b_k=u_k\psi_k-v_k\psi_{-k}^+,\quad u_k^2\equiv\frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_k+gn_0}{E_k}+1\right),\quad v_k^2\equiv\frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_k+gn_0}{E_k}-1\right). \quad (7.2.15)$$

当 $k\to0$ 时，准粒子的能量为 $E_k=ck$，其中 $c=\hbar\sqrt{4\pi n_0a}/m$，这与晶体中的声子非常相似，因此玻色-爱因斯坦凝聚中的准粒子也被称为声子. 在长波极限下，准粒子能

量的线性色散关系是相互作用的结果，与理想气体中的自由原子动能有本质的不同. 在基态，没有准粒子激发，所以基态是由凝聚体与准粒子的真空组成的. 后者被称为量子亏缺，因为它含有 $\boldsymbol{k}\neq 0$ 的原子. 因此在基态并不是所有的原子都处在凝聚体，总的粒子密度包括凝聚体的密度以及量子亏缺的密度，即

$$\frac{N}{V}=n_0+\frac{1}{V}\sum_{k}{}'\langle\psi_k^+\psi_k\rangle=n_0+\frac{1}{V}\sum_{k}{}'v_k^2=n_0\left(1+\frac{8}{3}\sqrt{\frac{n_0a^3}{\pi}}\right).\tag{7.2.16}$$

可以看出当 $n_0a^3\ll 1$ 时，量子亏缺的密度远远小于凝聚体的密度，这种气体被称为稀薄气体. 在稀薄气体里，相邻原子之间的平均距离远远大于散射长度，$n_0^{-1/3}\gg a$，原子之间的相互作用相对较弱. 稀薄气体与理想气体的性质接近，所以这里采用的围绕凝聚体涨落的分析方法是恰当的.

二、^{4}He 超流的朗道理论

在 1908 年，当 Onnes 成功地使^{4}He 氦气液化后不久，他就注意到液氦 HeⅡ的一些奇异现象. 当温度降到约 2.2 K 以下时，液氦的体积开始随降温而膨胀，以后又发现了电子比热的 λ 型反常变化和黏滞性消失等反常现象.

1938 年，伦敦首先提出 HeⅡ在 λ 点附近的相变可能是某种遵守玻色-爱因斯坦凝聚规律的现象[6]. 不过，虽然理想气体的玻色-爱因斯坦凝聚能给出一个在相变点 T_c 有尖峰的比热 $c_V(T)$ 曲线，但是它和实验测得的曲线相去甚远，而且从 T_c 方程(7.2.6)式按 HeⅡ的实际密度定出的凝聚温度应为 3.2 K 而不是实验值 2.2 K. 这主要是因为像液氦这样的量子液体在物理性质上与气体和固体都有本质的区别. 一方面，它的原子间距远小于气体，有不可忽略的较强相互作用；另一方面，即便在低温下，分子热运动也绝不只是在平衡点附近的微弱振动. 基于这些考虑，朗道认为描述^{4}He 激发态的能谱不应该是理想气体的能谱公式

$$\varepsilon_p=\frac{p^2}{2m},\tag{7.2.17}$$

并提出一个唯象的玻色量子液体激发态的能谱[7]，其中 m 和 $\boldsymbol{p}$ 是^{4}He 的质量和动量.

朗道假设在^{4}He 液体中有两种不同的元激发，即声子和旋子(roton)，它们都是玻色子. 他注意到，在温度远低于 λ 点，即 $T\ll T_\lambda$ 时，HeⅡ的比热与 T^3 成正比，这正是德拜模型自由声子气体比热的著名结果. 因此，他假设在小动量时元激发应有声子能谱，

$$\varepsilon(p)\approx cp,\tag{7.2.18}$$

其中 c 是 HeⅡ中的声速. 但是当温度升高时，实验测得的 HeⅡ比热偏离德拜的 T^3 律而出现一个形式如 $\exp[-\Delta/(k_BT)]$的附加项，其中 Δ 为常数. 因此朗道推测

在较大动量时元激发能谱的形式为

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m^*}, \tag{7.2.19}$$

并且称这种元激发为“旋子”，其中 m^* 为一个参数.

费曼证明了元激发能谱 $\varepsilon(p)$ 与 HeⅡ 的静态结构因子 $s(p)$ 之间有关系式[8]

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2ms(p)}, \tag{7.2.20}$$

因此我们可以从实验数据中得出的 $s(p)$ 来推算元激发能谱. 液体 ^{4}He 的中子非弹性散射实验结果与(7.2.18)—(7.2.20)三个公式之间相互符合，参看图 7.2.1.

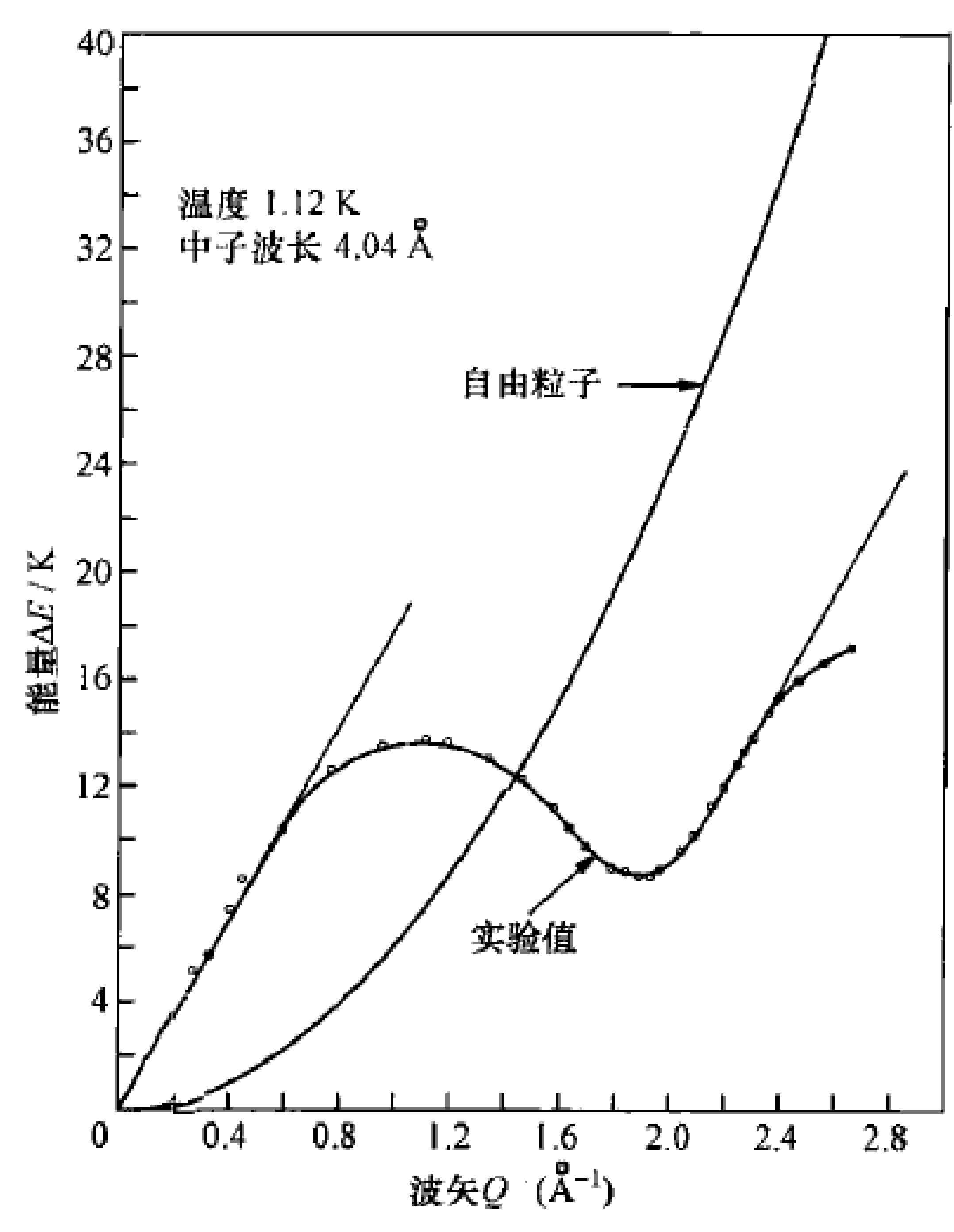


图 7.2.1 HeⅡ 声子和旋子能量的中子散射实验结果[9]

从朗道建议的 HeⅡ 元激发能谱可以定性地解释实验里观察到的超流现象. 考虑在零温度时 HeⅡ 液体沿一毛细管以速度 v 流动，此时全部液体都处在超流的基态，总能量为

$$E = E_0 + Mv^2/2, \tag{7.2.21}$$

其中 E_0 是基态能量，M 是液体总的质量. 如果有毛细管壁摩擦阻力的作用，液氦速度就会渐减，从微观角度理解这相当于在基态上产生元激发. 考虑在基态上产生一个动量为 $\boldsymbol{p}$ 的元激发，其能量为 $\varepsilon(p)$，于是整个系统的能量变为

$$E + \delta E = \varepsilon(p) + \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{v} + \frac{1}{2}Mv^2 + E_0. \tag{7.2.22}$$

但是只有当系统的能量被降低这种元激发过程才能够实现，即系统能量的改变须

满足

$$\delta E = \varepsilon(p) + \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{v} \leqslant 0. \tag{7.2.23}$$

显然，对于大小已固定的动量 $\boldsymbol{p}$，δE 为极小的条件是 $\boldsymbol{p}$ 与 $\boldsymbol{v}$ 反平行. 因此元激发过程实现的条件(7.2.23)式可改写为

$$v \geqslant v_c \equiv \min\left[\frac{\varepsilon(p)}{p}\right]. \tag{7.2.24}$$

只要流速 v 小于临界速度 v_c，整个液体里就不可能产生元激发，只能维持相对于毛细管的恒速 v 而不受到阻力，这就是超流现象的朗道判据.

由此可以看到元激发能谱的性质决定了能否产生超流. 在自由的玻色子系统里，激发谱是由(7.2.17)式给出，由于 $\varepsilon_p \propto p^2$，$v_c = \min(\varepsilon_p/p) = 0$，所以不可发生超流现象，这个例子说明超流现象和玻色-爱因斯坦凝聚现象并不是等价的. 而在 He Ⅱ 里，从朗道提出的元激发能谱(7.2.18)—(7.2.19)式可得，只要流速 $v < v_c = \Delta/p_0$，就能维持超流. 但是这个结论与关于毛细管中超流临界速度的实验结果并不相符.

朗道假设系统的热力学性质完全取决于元激发，这样有了元激发的能谱以后就可以计算出在有限温度下 He Ⅱ 的各种热力学性质. 显然当 $0 < T < T_\lambda$ 时，流体有处于基态的超流和由元激发形成的正常流体这两个部分，总的密度为

$$\rho(T) = \rho_s(T) + \rho_n(T), \tag{7.2.25}$$

其中超流密度满足 $\rho_s(T_\lambda) = 0$，正常流体密度满足 $\rho_n(0) = 0$. 朗道进一步假设超流成分的速度场无旋，也就是说

$$\nabla \times \boldsymbol{v}_s = 0, \tag{7.2.26}$$

而且两种流体可以相对流动而彼此间无摩擦(动量交换). 由这些假设可以推论，如果仅有超流成分流动，而正常流体速度为零 $\boldsymbol{v}_n = 0$，就不会有熵的流动. 因此单纯涉及超流体成分的运动过程是热力学可逆过程.

除了成功地解释当时已知的有关 He Ⅱ 的诸多实验结果外，朗道还预言 He Ⅱ 中会有两种独立的振动波. 如果 $\boldsymbol{v}_n$ 和 $\boldsymbol{v}_s$ 方向一致，则振动波传递液体密度和压强的变化，这就是普通的声波，被称为第一声. 如果 $\boldsymbol{v}_n$ 和 $\boldsymbol{v}_s$ 方向相反，则有可能在保持总密度 $\rho = \rho_s + \rho_n$ 基本不变的情况下，ρ_n 和 ρ_s 有相位相反的波动. 因为超流成分的熵为零，所以 ρ_n 的涨落决定了熵密度的涨落，因而也决定了温度的涨落. 这种"熵波"或"温度波"被称为第二声，其传播速度为

$$u_2 = \sqrt{\frac{\rho_s}{\rho_n}\frac{Ts^2}{c_V}}, \tag{7.2.27}$$

其中 s 是单位质量的熵，c_V 是比热.

三、涡旋线和环流的量子化

Andronikashivili 在 He Ⅱ 扭摆实验[10]中发现转动只影响正常液体，而超流体

不参与转动. 然而在四年之后 Osborne 做了一个使圆柱形容器中的 HeⅡ以均匀角速度 ω 绕柱轴旋转的实验,却发现超流成分和正常成分一样旋转[11],决定自由液体形状的方程是

$$z=\frac{\omega^2r^2}{2g}, \tag{7.2.28}$$

其中 g 是重力加速度. 显然这与朗道关于超流速度无旋的假定(7.2.26)式相矛盾,因为绕 z 轴旋转的液体速度场是有旋的. 如果超流速度无旋,那么超流部分不能像正常流体那样进行角速度为 ω 的转动,这样实验观察到的自由液面方程就应在(7.2.28)式的右边再乘上一个 ρ_n/ρ 的因子,但事实却并非如此.

昂萨格(Onsager)[12]和费曼[8]分别提出了关于 HeⅡ 中可以存在一种环流量子化的涡旋,解决了这个矛盾. 假设超流部分可以用一个宏观波函数

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\psi_0(\boldsymbol{r},t)\exp[\mathrm{i}\phi(\boldsymbol{r},t)] \tag{7.2.29}$$

来描述,其中 $\phi(\boldsymbol{r},t)$ 是一个实的相位因子,$\psi_0(\boldsymbol{r},t)$ 是波函数的模,满足

$$\psi_0^2(\boldsymbol{r},t)=n_s(\boldsymbol{r},t), \tag{7.2.30}$$

n_s 是超流玻色子的密度. 根据量子力学原理,超流的流量密度为

$$\boldsymbol{j}_s=n_s\boldsymbol{v}_s=\frac{\hbar}{2\mathrm{i}m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)=\frac{\hbar}{m}\psi_0^2\nabla\phi, \tag{7.2.31}$$

以上方程表明

$$\boldsymbol{v}_s=\hbar\nabla\phi/m, \tag{7.2.32}$$

所以 $\boldsymbol{v}_s$ 是无旋的,符合朗道的假设(7.2.26).

昂萨格和费曼认为,超流速度一般是无旋的,$\nabla\times\boldsymbol{v}_s=0$,但是在某些条件下流体中会存在一些孤立的奇异点不满足无旋条件,奇点的强度可由环流 $\zeta\equiv\oint\boldsymbol{v}_s\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 来表示. 如果取柱坐标的中轴为奇点位置,则对称分布时的超流速度为

$$\boldsymbol{v}_s(\boldsymbol{r})=\frac{\zeta}{2\pi r}\hat{\theta}, \tag{7.2.33}$$

这正是正常液体有直线涡旋时的经典速度,因此超流的这些奇异点被称为涡旋. 由方程可(7.2.32)式可以看出,超流体涡旋的一个最大特点是环流满足量子化条件,

$$\zeta=lh/m, \tag{7.2.34}$$

其中 $h=2\pi\hbar$,l 是整数.

费曼进一步假设在转动的柱状 HeⅡ 中有与转动轴平行的直线涡旋阵列,涡旋线的密度为 $2\omega/\zeta$,这样在宏观尺度上得到的超流速度场与均匀转动下正常流体的速度场 $v=\omega r$ 就是完全相同的,从而成功解释了 Obsorne 的液面实验结果(7.2.28)式.

费曼关于量子化涡旋的分析也可以合理地解释实验上观测到的超流临界速度

v_c 与所用毛细管的直径有关的现象. 从(7.2.33)和(7.2.34)两式可以计算出单位长度涡旋线的能量

$$\varepsilon_v = \int \frac{1}{2}\rho_s v_s^2 \mathrm{d}^2 r = \frac{\rho_s \zeta_1^2}{4\pi}\int \frac{\mathrm{d}r}{r} \approx \frac{\rho_s \zeta_1^2}{4\pi}\ln\left(\frac{R}{\xi}\right), \qquad (7.2.35)$$

其中 $\zeta = h/m = 0.997 \times 10^{-3}\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ 是(7.2.34)式中 $l=1$ 时的最小非零量子化环流. R 是积分的上截止半径,它可以是圆柱容器的半径;而 ξ 则是积分的下截止半径,它通常是涡旋核的半径,在实验中得出 $\xi \approx 1\ \text{Å}$. 考虑有超流 ^{4}He 从边长为 d 的毛细管中以速度 v_s 流到自由空间,如果不产生涡旋,则每秒从毛细管流出的动能应为

$$E_s = d^2 v_s \rho_s v_s^2/2. \qquad (7.2.36)$$

如果超流以一维量子涡旋阵列的形式流出,则每根涡旋线长度量级应为 d,沿管径方向的涡旋密度约为 $n \sim v_s/\zeta_1$,因此每秒中应从毛细管中流出能量

$$E_s' = n d v_s \varepsilon_v \approx v_s^2 d \frac{\rho_s \zeta_1}{4\pi}\ln\left(\frac{d}{\xi}\right). \qquad (7.2.37)$$

显然,达到临界速度的条件是 $E_s \geqslant E_s'$,即

$$v_s \geqslant v_c \approx \frac{\hbar}{dm}\ln\left(\frac{d}{a}\right). \qquad (7.2.38)$$

实验表明在毛细管中超流的临界速度是由产生涡旋的条件决定的,而不是当初朗道所提出的由产生准粒子激发的条件(7.2.24)式给出.

§7.3 电子局域化

本书第二部分讨论的基本上都是周期势场中的电子结构,但是实际的材料或多或少都有杂质和缺陷. 当周期性结构遭到破坏时很可能出现的一个结果就是电子局域化.

为了理解固体中杂质的影响,首先来看一个简单的例子,即一个自由的粒子受到一个 δ 函数外势的作用. 粒子波函数的本征值方程为

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - g\delta(\boldsymbol{r})\right]\phi(\boldsymbol{r}) = E\phi(\boldsymbol{r}), \qquad (7.3.1)$$

其中 E 为本征值,m 是粒子的有效质量,$g>0$ 是外势的强度,外势场中心被定为原点. 将(7.3.1)式进行傅氏变换后可得

$$(\varepsilon_k - E)\phi_k = g\phi(0), \qquad (7.3.2)$$

其中 $\varepsilon_k \equiv \hbar^2 k^2/(2m)$. 再利用傅氏变换关系后可以得到本征值方程

$$\phi(0) = \int \phi_k \frac{\mathrm{d}^d k}{(2\pi)^d} = \int \frac{g\phi(0)}{\varepsilon_k - E}\frac{\mathrm{d}^d k}{(2\pi)^d}, \qquad (7.3.3)$$

其中 d 是系统的维数. 在一维和二维 $d=1,2$，当 $E=0$ 时则(7.3.3)式右侧积分在 $k=0$ 处发散，当 $E\to-\infty$ 时则(7.3.3)式右侧趋于零，因此总存在一个束缚态解 $E<0$，其波函数在远离原点处趋于零：$\phi(r)\propto\exp(-\lambda r)$，其中 $\lambda\equiv\sqrt{\hbar^2/(-2mE)}$. 在三维 $d=3$，(7.3.3)式右侧积分在 $k=0$ 处不再发散，可以得到此时存在一个临界的外势强度 g_c，当 $g<g_c$ 时没有束缚态，而当 $g>g_c$ 时束缚态出现. 所以束缚态是否存在与系统的维数以及外势场的强弱有密切的关系. 除了可能导致束缚态的出现，外势还使得平面波态发生散射，这里不做更多的讨论.

需要指出的是，上述简单的模型是用来定性地描述固体中一个电子受到一个杂质粒子的影响，虽然没有考虑晶格势，但是在(7.3.3)式右侧的积分应该有一个与布里渊区边界大小有关的上限. 而对于真正在自由空间中运动的粒子，不存在这样的积分上限，必须采用重整化方法来消除积分的发散性，最后得到的结论也不同.

一、安德森局域化[13]

在实际固体里有很多杂质，可能会造成电子不能在整个固体中运动，而被限制在一些局域的区域里. 安德森(Anderson)提出一个描述这种区域化无序系统的模型，其哈密顿量为

$$H_A = \sum_l \sum_{l'\neq l} V_{ll'} c_l^+ c_{l'} + \sum_l \epsilon_l c_l^+ c_l, \tag{7.3.4}$$

其中 l 为原子格点的标记，$V_{ll'}$ 是跃迁矩阵元，ϵ_l 是格点 l 上的电子的能量. 这个哈密顿量的第一项是能带项，表示电子在近邻的格点间跃迁，与 §4.4 讨论的紧束缚近似下得到的单能带哈密顿量相似. 哈密顿量(7.3.4)式中的第二项表示由于系统中存在杂质，在各个格点上电子的能量有可能不同. 为了描述杂质分布和杂质能量的随机性，安德森假设 ϵ_l 是在能量宽度为 W 的范围内连续分布的随机变量，其分布概率为

$$P(\epsilon_l) = \frac{1}{W}\theta\left(\frac{W}{2}-|\epsilon_l|\right). \tag{7.3.5}$$

在这个基础上，安德森提出了一个区分局域态和扩展态的判据：在宏观的系统中，假设在 $t=0$ 时有一个电子处在 l 格点附近，如果经过较长时间后在此格点上找到电子的概率振幅 $A_l(t)$ 为零，则表明电子已离去，电子是在扩展态上；如果概率振幅不为零，则表明电子是在局域态上. 可以用推迟格林函数来表示概率振幅 $A_l(t)$，其定义为

$$G_{ll'}(t) = -\mathrm{i}\theta(t)\langle 0 \mid c_l(t)c_{l'}^+(0) \mid 0\rangle, \tag{7.3.6}$$

显然有

$$A_l(t) = \mathrm{i}G_{ll}(t). \tag{7.3.7}$$

因此，只要解出格林函数 $G_{ll'}(t)$ 即可确定局域化的条件.

可以利用海森伯表象中场算符的运动方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}c_l}{\mathrm{d}t}=[c_l,H_\mathrm{A}],\tag{7.3.8}$$

得到格林函数 $G_{ll'}(t)$ 的运动方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}G_{ll'}(t)=\hbar\delta(t)\delta_{ll'}+\varepsilon_l G_{ll'}(t)+\sum_{l''\neq l}V_{ll''}G_{l''l'}(t).\tag{7.3.9}$$

对时间进行傅氏变换后可得

$$(E-\varepsilon_l)G_{ll'}(E)=\delta_{ll'}+\sum_{l''\neq l}V_{ll''}G_{l''l'}(E),\tag{7.3.10}$$

其中

$$G_{ll'}(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}E}{2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}G_{ll'}(E).\tag{7.3.11}$$

当无序比较强时可以把能带项当作微扰来处理，定义没有能带项时的格林函数

$$g_l(E)\equiv\frac{1}{E-\varepsilon_l},\tag{7.3.12}$$

由(7.3.10)式可得

$$G_{ll'}(E)=g_l\delta_{ll'}+\sum_{l''\neq l}g_lV_{ll''}G_{l''l'}(E),\tag{7.3.13}$$

其中格林函数的对角项可写成

$$(E-\varepsilon_l)G_{ll}(E)=1+\sum_{l'\neq l}V_{ll'}G_{l'l}(E).\tag{7.3.14}$$

把(7.3.13)式代入(7.3.14)式并把对角项集中到方程左边后可以得到

$$\Big(E-\varepsilon_l-\sum_{l'\neq l}V_{ll'}g_{l'}V_{l'l}\Big)G_{ll}(E)=1+\sum_{l'\neq l}\sum_{l''\neq l,l'}V_{ll'}g_{l'}V_{l'l''}G_{l''l}(E),\tag{7.3.15}$$

再用(7.3.13)式作逐次迭代，最后可得方程

$$[E-\Sigma(l,E)]G_{ll}(E)=1,\tag{7.3.16}$$

其中自能 Σ 的定义为

$$\Sigma(l,E)\equiv\varepsilon_l+\sum_{l'\neq l}V_{ll'}g_{l'}V_{l'l}+\sum_{l'\neq l}\sum_{l''\neq l,l'}V_{ll'}g_{l'}V_{l'l''}g_{l''}V_{l''l}+\cdots.\tag{7.3.17}$$

如果在(7.3.17)式中的自能收敛，则可以得到格林函数 $G_{ll}(E)$ 及其极点位置，

$$G_{ll}(E)=\frac{1}{E-\Sigma(l,E)}.\tag{7.3.18}$$

假设极点在 E_0，则由(7.3.7)和(7.3.11)两式可得

$$A_l(t)=\mathrm{i}G_{ll}(t)\propto\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}E\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}}{E-E_0+\mathrm{i}\delta}\sim\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_0t/\hbar},\tag{7.3.19}$$

在 $t\to\infty$ 时有 $A(t)\neq0$，表明在 l 格点有稳定的局域态. 因此自能定义式(7.3.17)式的收敛性就是能否形成局域态的判据.

为了进一步讨论，对能带项进行简化，认为电子只能在近邻的格点间跃迁

$$V_{ll'}=V\sum_{h}\delta_{l',l+h},\tag{7.3.20}$$

其中 h 是近邻两个格点间的标记差. 这样在自能定义式(7.3.17)式中，对各个点的求和等价于对所有自回避路径的求和，

$$\Sigma(l,E)=\varepsilon_l+V\sum_{L=1}^{\infty}\sum_{j}T_j^{(L)},\quad T_j^{(L)}\equiv\prod_{i=1}^{L}(Vg_{l_i}),\tag{7.3.21}$$

其中 L 是每条自回避路径中间经过的格点数，$l_1,\cdots,l_L$ 代表从 l 点出发沿近邻方向前进最后又回到 l 点途中经过的诸格点，$l_1,\cdots,l_L$ 都各不相同(自回避)，j 是途中格点数为 L 的路径标记，$T_j^{(L)}$ 是每条路径上的权重. 因为每个格点有 Z 个近邻，所以格点数为 L 的自回避路径的总数量级约为 Z^L.

根据杂质分布的随机性假设(7.3.5)式，包含在 g_{l_i} 中的能量 ε_{l_i} 是随机分布的，因此收敛条件(7.3.21)式必须通过概率统计来决定，Ziman 对此作了一个简单直观的估计[13]. 利用对数运算法则得到

$$\ln|T_j^{(L)}|=\ln\prod_{i=1}^{L}|Vg_{l_i}|=\sum_{i=1}^{L}\ln|Vg_{l_i}|,\tag{7.3.22}$$

而其中每项 $\ln|g_{l_i}V|$ 在随机统计平均后为

$$\langle\ln|Vg|\rangle\equiv\langle\ln|Vg_{l_i}|\rangle=\int\mathrm{d}\varepsilon_{l_i}P(\varepsilon_{l_i})\ln\left|\frac{V}{E-\varepsilon_{l_i}}\right|,\tag{7.3.23}$$

所以可以估算出 $|T_j^{(L)}|$ 的量级

$$|T_j^{(L)}|\approx\exp[L\langle\ln|Vg|\rangle].\tag{7.3.24}$$

在对 j 求和时，大约会有 Z^L 个这样的项相加，因此近似可得

$$\sum_{j}T_j^{(L)}\leqslant\sum_{j}|T_j^{(L)}|\approx Z^L\exp(L\langle\ln|Vg|\rangle).\tag{7.3.25}$$

因此自能级数 $\Sigma(l,E)$ 的收敛性不会差于级数 $\sum_{L=1}^{\infty}Z^L\exp(L\langle\ln|Vg|\rangle)$，后者收敛条件为

$$Z\exp(\langle\ln|Vg|\rangle)<1.\tag{7.3.26}$$

不等式(7.3.26)式可作为自能 $\Sigma(l,E)$ 的绝对收敛条件，也就是局域化的条件. 可以进一步计算，从(7.3.23)式可得

$$\begin{aligned}\phi(E)&\equiv\langle\ln|Vg|\rangle=\frac{1}{W}\int_{-W/2}^{W/2}\ln\left|\frac{V}{E-\varepsilon}\right|\mathrm{d}\varepsilon\\&=1-\left[\left(\frac{1}{2}+\frac{E}{W}\right)\ln\left|\frac{W}{2V}+\frac{E}{V}\right|+\left(\frac{1}{2}-\frac{E}{W}\right)\ln\left|\frac{W}{2V}-\frac{E}{V}\right|\right]\\&\leqslant\phi(0)=1-\ln\left|\frac{W}{2V}\right|,\end{aligned}\tag{7.3.27}$$

再代入(7.3.26)可得 $E=0$ 时的收敛条件

$$\delta \equiv \frac{W}{2Z\,|\,V\,|} > \delta_c(0) = \mathrm{e} = 2.718\cdots, \tag{7.3.28}$$

通常被称为安德森局域化条件.

二、非晶半导体的莫特模型迁移率边界[15]

莫特(Mott)指出当 $\delta<\delta_c(0)$时,无序系统如非晶半导体中可能出现局域态和扩展态共存.从(7.3.26)和(7.3.27)两式,可以推出在一般 E 值的局域化条件

$$\delta = \frac{W}{2Z\,|\,V\,|} > \delta_c(E) \equiv \frac{\mathrm{e}}{\sqrt{\left|1-\left(\frac{2E}{W}\right)^2\right|}}\left|\frac{1-\frac{2E}{W}}{1+\frac{2E}{W}}\right|^{\frac{E}{W}}. \tag{7.3.29}$$

在紧束缚近似下的能带范围内有$|E|<ZV$,可以看出 $\delta(E)$随$|E|$的增大而减小,因此有可能会出现 $\delta_c(0)>\delta=\delta_c(E_c)$的情况,其中 E_c 被称为"迁移率边界".当费米能量 E_F 随非晶中掺入的施主浓度增加而越过 E_c 时,系统可能会发生从绝缘体到金属的转变,被称为"安德森转变"[15].

以上分析是针对无序较强(W 较大)的情况,可以看出当无序非常强时,局域化总会发生,系统成为绝缘体.而当无序较弱时,可以把无序项当作微扰项,这里不再做详细的介绍.Abrahams 等采用重整化和标度律方法,利用了强无序和弱无序的理论结果,得出结论[16]:(i) 任何无序都会在一维和二维系统中产生局域化,使得这些系统成为绝缘体;(ii) 在三维系统中只有无序足够强时才能产生局域化,因此会有金属-绝缘体相变的现象.但是近些年来在二维系统中也观测到了金属-绝缘体相变,这可能是由于在 Abrahams 等的理论中被忽略的电子之间较强的相互作用等复杂因素所致.

§7.4　磁掺杂和近藤效应

当过渡金属中磁性元素的原子掺杂在非金属基体中时,电子态都是在杂质格位上的局域态,其磁性由各杂质原子内的电子按库仑作用律(Hund 定律)来决定.然而当磁性原子溶于非磁的金属基体中时,情况就会复杂得多.与杂质相关的电子态往往不仅是单纯的局域态,而且还包含着与许多巡游电子发生的相互作用.本节就将讨论这方面的问题,首先来看一般杂质的影响.

一、Friedel 求和律[18]

可以用平面波来近似描述金属中的传导电子,并且用球对称的实势来近似描述杂质势.利用分波法可以把波矢为 $\boldsymbol{k}$ 被杂质散射的波函数表示为以 $\boldsymbol{k}$ 轴为对称

轴的函数级数

$$u_k(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{i}^l R_l(\boldsymbol{k},r)\mathrm{P}_l(\cos\theta), \tag{7.4.1}$$

其中系数 $R_l(\boldsymbol{k},r)$被称为分波振幅. 在远离杂质处,波函数的渐近形式是

$$\lim_{r\to\infty}u_k(r,\theta) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + f(\boldsymbol{k},\theta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\cdot r}}{r}, \tag{7.4.2}$$

其中 $f(\boldsymbol{k},\theta)$被称为散射振幅,是分波散射相移 δ_l 的函数

$$f(\boldsymbol{k},\theta) = \frac{1}{k}\sum_l \sqrt{4\pi(2l+1)}\exp(\mathrm{i}\delta_l)\mathrm{Y}_l^0(\theta). \tag{7.4.3}$$

合并上面三式后就可以得到远离杂质处的分波振幅的渐近形式

$$\lim_{r\to\infty}R_l(\boldsymbol{k},r) \to \frac{1}{kr}\exp(\mathrm{i}\delta_l)\sin\left(kr - \frac{l}{2}\pi + \delta_l\right). \tag{7.4.4}$$

散射相移 δ_l 的大小取决于散射粒子的能量及杂质原子势的情况.

如果杂质势是一个强度为 V_0 的 δ 函数而且只发生 s 波散射,其相移为

$$\delta_0(E) = \arctan\frac{\pi V_0 N(E)}{1 - V_0 I(E)}, \tag{7.4.5}$$

其中 $N(E)$是基体的电子态密度,而

$$I(E) \equiv P\int\frac{N(E')}{E'-E}\mathrm{d}E' \tag{7.4.6}$$

是积分的主部. 如果定义 E_0 值使得 $V_0 I(E_0)\equiv 1$,则 s 波相移(7.4.5)式就可写成

$$\delta_0(E) = \arctan\frac{\Delta}{E - E_0}, \tag{7.4.7}$$

其中 Δ 是一个正比于 $N(E_0)$的量. 当相移 δ_0 通过 $\pi/2$ 时散射振幅的虚部出现一个极大值,它对应于共振或者束缚态的能级与散射波的能级发生交叉.

相移 δ_l 反映出散射态的能量如何受到散射势的影响. 设想一个限制在半径为 R 的球体中的系统,散射原子在球心,如果在球面上的波函数为零,则(7.4.4)式给出

$$kR - \frac{l}{2}\pi + \delta_l = n\pi, \tag{7.4.8}$$

其中 n 是整数,每当 n 增加 1,波函数就多一个波节,相当于引进了 $2(2l+1)$个附加的态(考虑电子自旋简并度为 2). 如果没有散射势,则有 $\delta_l=0$. 散射势使得 $\delta_l\neq 0$,为了维持球面上波函数为零的边界条件(7.4.8)式,波矢必须改变 $\Delta k=-\delta_l/R$,相当于能量偏移了 $\Delta E=-\hbar^2 k\delta_l/mR$. 无散射时的电子态密度为 $N(E)=mR/\pi\hbar^2 k$,所以有

$$\Delta E = -\frac{\delta_l}{\pi N(E)}, \tag{7.4.9}$$

其中 δ_l/π 是因散射而额外引入波函数的波节数，相当于因杂质散射附加的电子态数. 所以杂质散射造成附加的局域电子态密度为

$$\eta(E)=\frac{1}{\pi}\sum_l(2l+1)\frac{\mathrm{d}\delta_l}{\mathrm{d}E}. \tag{7.4.10}$$

如果只考虑 s 波散射，将(7.4.7)式中 δ 函数杂质势的散射相移代入(7.4.10)式，就得到洛伦兹型的局域电子态密度

$$\eta(E)=\frac{1}{\pi}\frac{\Delta}{(E-E_0)^2+\Delta}. \tag{7.4.11}$$

考虑在非磁的金属中溶入一个价电子数目比基体原子多 Z 的杂质(在第一章中曾讨论过这个问题). 从(1.2.10)式可知，杂质附近自洽势 $V(r)$ 的形式保证在周围积聚的局域电荷正好屏蔽掉杂质离子实上多出的 $+Ze$ 电荷在远处的作用势. 因此考虑到费米分布和自旋的简并度后就可以得到公式

$$Z=\frac{2}{\pi}\sum_l(2l+1)\delta_l(E_F), \tag{7.4.12}$$

它被称为 Friedel 求和律[18].

杂质势散射的微分截面为 $\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2$，针对电流的有效总截面为

$$\sigma=2\pi\int_0^\pi\sin\theta\sigma(\theta)(1-\cos\theta)\mathrm{d}\theta. \tag{7.4.13}$$

如果杂质的原子浓度为 n_i，则电子的自由程为 $\Lambda=1/(n_i\sigma)$，杂质引起的剩余电阻率为

$$\Delta\rho_r=\frac{m^*v_F}{n_ce^2\Lambda}=\frac{n_ik_F}{n_ce^2}\sigma=\frac{4\pi n_i}{n_ce^2k_F}\sum_{l=0}^{\infty}(l+1)\sin^2[\delta_l(E_F)-\delta_{l+1}(E_F)], \tag{7.4.14}$$

其中 n_c 是传导电子密度. 如果考虑只有 s 波散射的相移，则从(7.4.12)式可以推得 $\delta_0(E_F)\approx Z\pi/2$，$\sigma\approx4\pi/k_F^2\approx10^{-15}\mathrm{cm}^2$，当 $n_i=1\%$ 时杂质剩余电阻的数量级约为 $4\ \mu\Omega\cdot\mathrm{cm}$，与实验观测值基本相符.

二、金属中的局域磁矩与安德森混合模型

然而上面这些分析却未能解释杂质原子的局域磁矩的形成. 例如，铁原子作为杂质溶入 4d 过渡周期元素基体形成合金固溶体，有时出现杂质局域磁矩，有时却没有. 这个现象引起了安德森的注意，他提出了一个解释局域磁矩形成的 s-d 混合模型[19]. 安德森考虑到，有众多高角动量 d 电子的磁杂质原子势与非磁金属基体原子势有很大的不同. 对于后者，可以用哈特里-福克近似来分析电子的运动，但是在杂质元胞内则必须考虑 d 电子之间的关联作用能. 因此他提出非磁金属基体中磁掺杂电子系统的哈密顿量应为

$$H = \sum_{k,\sigma} E_k n_{k\sigma} + E_d(n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{k,\sigma}(V_{kd} c_{k\sigma}^{+} c_{d\sigma} + V_{dk} c_{d\sigma}^{+} c_{k\sigma}), \tag{7.4.15}$$

其中 E_k 是金属基体的导带电子态的能量，$c_{d\sigma}$ 和 $c_{k\sigma}$ 分别是杂质 d 态和导带的电子场算符，$n_{k\sigma} \equiv c_{k\sigma}^{+} c_{k\sigma}$，$E_d$ 是杂质原子中单个 d 态原子的能量，U 是杂质元胞中自旋相反的 d 电子间的库仑排斥能，$V_{d,k}$ 是杂质 d 态和基体电子态之间的能量矩阵元.

如果对(7.4.15)式中电子的相互作用作哈特里-福克近似，

$$U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \approx U(\langle n_{d\uparrow}\rangle n_{d\downarrow} + \langle n_{d\downarrow}\rangle n_{d\uparrow} - \langle n_{d\uparrow}\rangle\langle n_{d\downarrow}\rangle), \tag{7.4.16}$$

代入(7.4.15)式后就可以得到安德森哈密顿量的 H-F 近似形式

$$H_{\mathrm{HF}} \doteq \sum_{\sigma} H_{\mathrm{HF}}^{\sigma},$$

$$H_{\mathrm{HF}}^{\sigma} = \sum_{k} E_k n_{k\sigma} + E_{d\sigma} n_{d\sigma} + \sum_{k}(V_{kd} c_{k\sigma}^{+} c_{d\sigma} + V_{dk} c_{d\sigma}^{+} c_{k\sigma}), \tag{7.4.17}$$

其中

$$E_{d\sigma} = E_d + U\langle n_{d,-\sigma}\rangle. \tag{7.4.18}$$

这样对应自旋为 σ 的电子格林函数为

$$G^{\sigma}(E) = \lim_{\delta\to 0} \frac{1}{E - H_{\mathrm{HF}}^{\sigma} + \mathrm{i}\delta}, \tag{7.4.19}$$

它在不同的 $|\boldsymbol{k}\rangle$ 态和杂质 $|\mathrm{d}\rangle$ 态之间的矩阵元遵守下面关系式

$$(E - E_{d\sigma} + \mathrm{i}\delta) G_{dd}^{\sigma}(E) - \sum_{k} V_{dk} G_{kd}^{\sigma}(E) = 1, \tag{7.4.20a}$$

$$(E - E_k + \mathrm{i}\delta) G_{kk'}^{\sigma}(E) - V_{kd} G_{dk'}^{\sigma}(E) = \delta_{kk'}, \tag{7.4.20b}$$

$$(E - E_k + \mathrm{i}\delta) G_{kd}^{\sigma}(E) - V_{kd} G_{dd}^{\sigma}(E) = 0, \tag{7.4.20c}$$

$$(E - E_{d\sigma} + \mathrm{i}\delta) G_{dk}^{\sigma}(E) - \sum_{k'} V_{dk'} G_{k'k}^{\sigma}(E) = 0. \tag{7.4.20d}$$

解此方程组就能得出格林函数，并根据(7.4.11)式可得局域电子的态密度为

$$\eta_{d\sigma}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(E - E_d - U\langle n_{d,-\sigma}\rangle - \delta E)^2 + \Delta^2}, \tag{7.4.21}$$

其中

$$\Delta = \pi \sum_{k} |V_{dk}|^2 \delta(E - E_k), \tag{7.4.22}$$

$$\delta E = P \sum_{k} \frac{|V_{dk}|^2}{E - E_k}. \tag{7.4.23}$$

从局域态密度就可以算出局域态的占据数

$$\langle n_{d\sigma}\rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \eta_{d\sigma}(E)\,\mathrm{d}E. \tag{7.4.24}$$

在(7.4.21)式中，态密度 $\eta_{d\sigma}$ 是 $\langle n_{d,-\sigma}\rangle$ 的函数，因此必须解出以 $\langle n_{d\sigma}\rangle$ 和 $\langle n_{d,-\sigma}\rangle$ 为变量的方程组. 它可以有两种解，一种是非磁解，$\langle n_{d\sigma}\rangle = \langle n_{d,-\sigma}\rangle$，另一种是磁性解 $\langle n_{d\sigma}\rangle$

$\neq\langle n_{d,-\sigma}\rangle$. 在这两种解中哪一个是稳定解取决于 E_d, U 和 Δ 等诸参数的值.

为了确定这两种解的边界,定义局域电子数 n_0 和局域磁矩数 m_0 两个量

$$n_0 \equiv \frac{1}{2}(\langle n_{d\uparrow}\rangle + \langle n_{d\downarrow}\rangle), \quad m_0 \equiv \frac{1}{2}(\langle n_{d\uparrow}\rangle - \langle n_{d\downarrow}\rangle), \tag{7.4.25}$$

由(7.4.21)和(7.4.24)两式可以求得局域磁矩

$$m_0 = \frac{1}{2}[f(E_F;E_d + Un_0 - Um_0) - f(E_F;E_d + Un_0 + Um_0)], \tag{7.4.26}$$

其中(7.4.26)式右侧的两个 f 函数分别是自旋向上和自旋向下的局域电子数,

$$f(x;y) = \frac{1}{\pi}\arctan\left[\frac{1}{\Delta}(x - y - \delta E)\right] + \frac{\pi}{2}. \tag{7.4.27}$$

在小 m_0 的极限下,(7.4.26)式右侧趋于零,因此如果它有一个非零解,(7.4.26)式右侧在 $m_0=0$ 处的斜率就必须大于 1,所以局域磁矩出现的条件为

$$\pm\frac{\partial}{\partial m_0}f(E_F;E_d + Un_0 \mp Um_0)\bigg|_{m_0=0} = U\frac{\partial f(E_F;E_d + Un_0)}{\partial(E_d + Un_0)} > 1. \tag{7.4.28}$$

如果局域态在费米面附近,可以把参数 Δ 和 δE 的值近似取为费米面上的值,于是有

$$\frac{\partial f(E_F;E_d + Un_0)}{\partial(E_d + Un_0)} = \int_{-\infty}^{E_F}\mathrm{d}E\,\frac{\partial\eta_{d\sigma}(E)}{\partial(E_d + U_0n_0)} \approx \eta_{d\sigma}(E_F). \tag{7.4.29}$$

此时(7.4.28)式给出的局域磁矩出现的条件可近似写为

$$U\eta_{d\sigma}(E_F) > 1. \tag{7.4.30}$$

三、近藤效应

非磁金属基体中因磁掺杂而形成了局域磁矩,这类电子系统在低温下呈现一系列物性反常. 例如,(i) 电阻率随温度的变化出现一个极小值后,在低温区随温度的降低而呈对数形式的增长,然后趋于饱和;(ii) 杂质贡献的泡利顺磁磁化率偏离居里定律;(iii) 比热随温度的变化 $c_V(T)$ 在低温区有一宽峰. 1964 年近藤(Kondo)首先对电阻极小的现象提出了合理的解释[20],这些低温下的物性反常被称为"近藤效应".

Schrieffer 和 Wolff 证明了安德森模型的哈密顿量在局域 d 杂质磁矩形成的条件下($U\gg\Delta$)可以借助一个正则变换在一级近似中消去(7.4.15)式中的 V_{dk} 项,杂质的作用变成了 s-d 交换作用的形式[20](也可以利用微扰论来证明),

$$H_{sd} = -\sum_k J_{kk'}\psi_k^+ \boldsymbol{s}\psi_{k'}\cdot\boldsymbol{S}, \tag{7.4.31}$$

其中 $\boldsymbol{s}$ 是传导电子的自旋算符,$\boldsymbol{S}$ 是局域磁矩的自旋,$S_i = \psi_d^+\sigma_i\psi_d/2$,$\sigma_i$ 是泡利矩

阵，而电子的旋量场算符为

$$\psi_k \equiv \begin{bmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{k\downarrow} \end{bmatrix}, \quad \psi_d \equiv \begin{bmatrix} c_{d\uparrow} \\ c_{d\downarrow} \end{bmatrix}. \tag{7.4.32}$$

局域电子与传导电子间的自旋交换参量为

$$J_{kk'} \equiv -2V_{kd}V_{dk'}\left(\frac{1}{E_k - E_d} + \frac{1}{E_d + U - E_{k'}}\right). \tag{7.4.33}$$

对于费米面附近的传导电子，当 $E_d < E_F$ 时，交换参量是 $J_{k_Fk_F} < 0$，相当于反铁磁耦合；而当 $E_d > E_F$ 时，可以得到 $J_{k_Fk_F} > 0$，对应的是铁磁耦合.

近藤注意到，在低温下电阻率出现极小值的合金也正是有局域磁矩形成的金属固溶体，因此他想到局域磁矩与传导电子之间有类似由(7.4.31)式描述的 s-d 形式的交换作用，对传导电子的自旋反转散射振幅产生影响. 将局域自旋的磁量子数用 M_s 来表示，并考虑当 $t=-\infty$ 时在费米海外增加了一个在$(\boldsymbol{k},\sigma)$态的额外电子，这样系统的初始状态应为$|\boldsymbol{k}\sigma;M_s\rangle \equiv c_{k\sigma}^{+}|FS;M_s\rangle$. 如果忽略局域磁矩与传导电子的相互作用，哈密顿量应是

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} E_k c_{k\sigma}^{+} c_{k\sigma}. \tag{7.4.34}$$

现在把局域磁矩与传导电子间的相互作用 H_1 作为微扰，无限缓慢地绝热引入，并考察它对电子态$|\boldsymbol{k}\sigma;M_s\rangle$的散射振幅. 按照 § 2.2 的讨论，这应该是

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{k}'\sigma';M_s' \mid A(\infty,-\infty) \mid \boldsymbol{k}\sigma;M_s\rangle &= \delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{M_sM_s'} \\ &\quad -2\pi \mathrm{i}\langle \boldsymbol{k}'\sigma';M_s' \mid H_1 + H_1\frac{1}{E_k - H_0}H_1 + \cdots \mid \boldsymbol{k}\sigma;M_s\rangle\delta(E_k - E_{k'}).\end{aligned} \tag{7.4.35}$$

如果 H_1 与自旋无关，则有

$$H_1 = \sum_{k,k'} c_{k'\sigma}^{+} V_{k'k} c_{k\sigma},$$

其中 $V_{k'k}$是与自旋无关的杂质引起的传导电子态之间的能量矩阵元. 如果只考虑(7.4.35)式中 H_1 出现两次的二次项，则一共有两项，对应两个不同的费曼图形如图 7.4.1(a)、(b)：

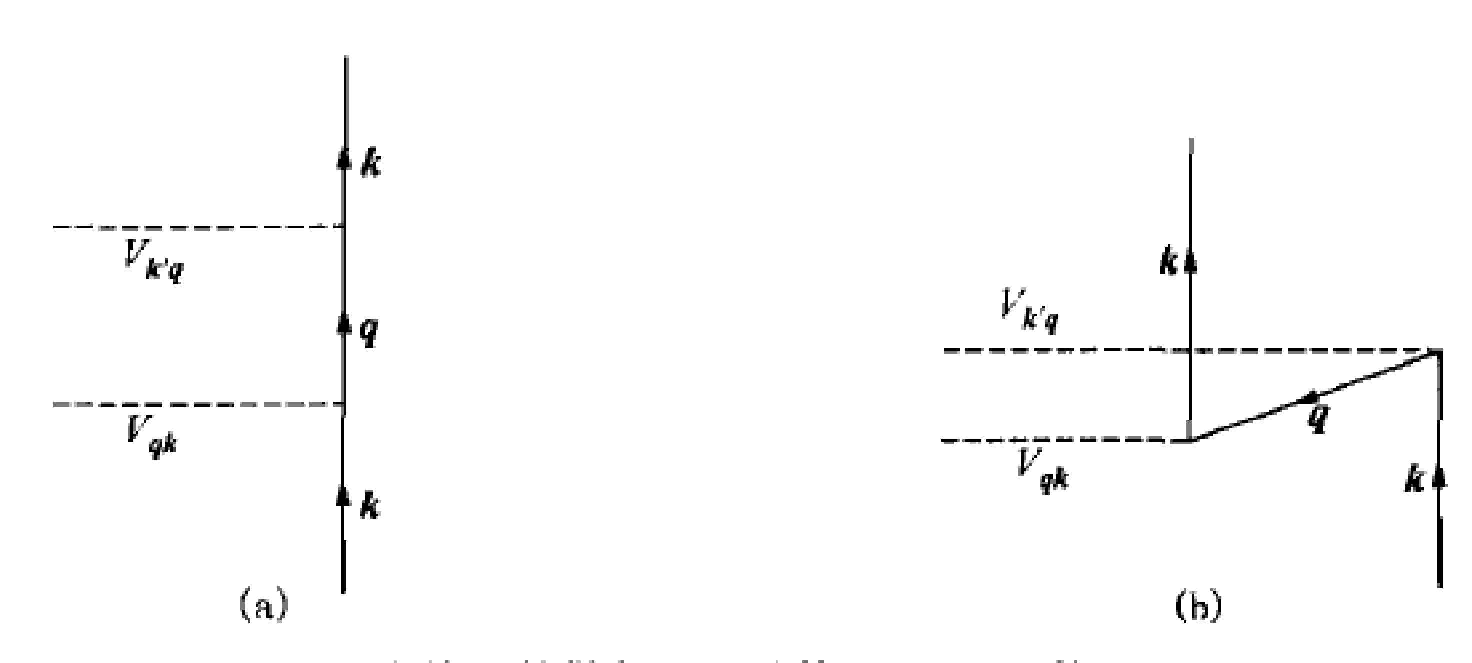


图 7.4.1 自旋无关散射振幅的第一项(a)和第二项(b)

图 7.4.1(a) 对应的散射振幅为

$$\langle FS \mid c_{k'}c_{k'}^{+}V_{k'q}c_q \frac{1}{E_k - H_0} c_q^{+}V_{qk}c_k c_k^{+} \mid FS\rangle = V_{k'q}\frac{1-f(E_q)}{E_k - E_q}V_{qk},\tag{7.4.36a}$$

其中 $f(E_q)$是 $\boldsymbol{q}$ 态上的电子数.

图 7.4.1(b) 对应的散射振幅为

$$\langle FS \mid c_{k'}c_q^{+}V_{qk}c_k \frac{1}{E_k - H_0} c_{k'}^{+}V_{k'q}c_q c_k^{+} \mid FS\rangle = V_{qk}\frac{f(E_q)}{E_k - E_q}V_{k'q},\tag{7.4.36b}$$

将(7.4.36a)和(7.4.36b)两式相加,包含 $f(E_q)$的项正好相互抵消.因此总的散射振幅不依赖于温度,也不可能对电阻的温度依赖关系有任何影响.

如果 H_1 与传导电子的自旋相关,具有与(7.4.31)式相似的形式,取

$$H_1 = -J\boldsymbol{S}\cdot\sum_{k,k'}\sum_{\sigma,\sigma'}c_{k\sigma}^{+}s_{\sigma\sigma'}c_{k'\sigma'},\tag{7.4.37}$$

在(7.4.35)式中 H_1 出现两次的项分别对应与自旋有关的两个费曼图,如图 7.4.2 所示.

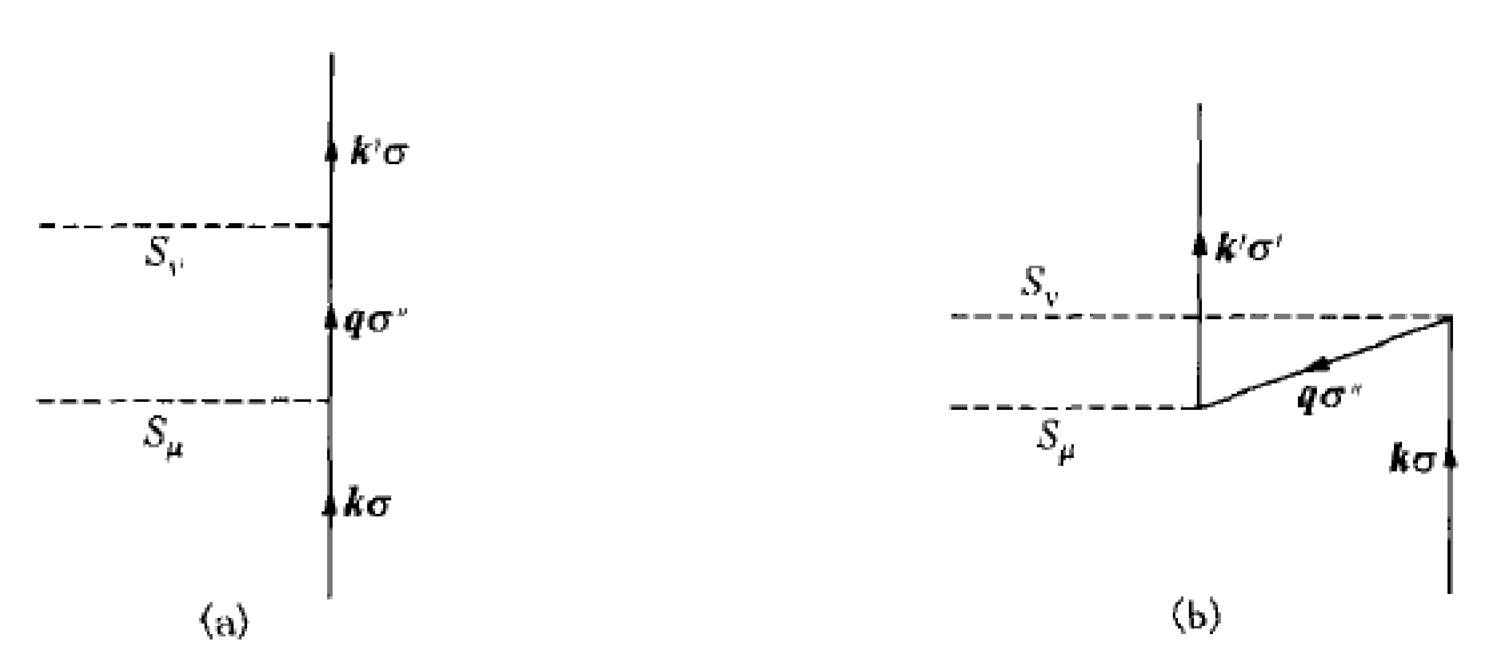


图 7.4.2 自旋相关散射振幅的第一项(a)和第二项(b)

图 7.4.2(a) 对应的散射振幅为

$$J^2\langle FS;M_s' \mid S_\nu S_\mu c_{k'\sigma'}c_{k'\sigma'}^{+}s_{\sigma'\sigma''}^{\nu}c_{q\sigma''}\frac{1}{E_k - H_0}c_{q\sigma''}^{+}s_{\sigma'\sigma''}^{\mu}c_{k\sigma}c_{k\sigma}^{+} \mid FS;M_s\rangle,$$

可约化为

$$J^2\frac{1-f(E_q)}{E_k - E_q}\langle M_s' \mid S_\nu S_\mu s_{\sigma'\sigma''}^{\nu}s_{\sigma''\sigma}^{\mu} \mid M_s\rangle;\tag{7.4.38a}$$

而图 7.4.2(b)对应的散射振幅为

$$J^2\frac{f(E_q)}{E_k - E_q}\langle M_s' \mid S_\nu S_\mu s_{\sigma'\sigma''}^{\mu}s_{\sigma''\sigma}^{\nu} \mid M_s\rangle.\tag{7.4.38b}$$

将两项相加并利用自旋算符的运算法则后可以得到二次项对散射振幅的贡献为

$$\frac{J^2}{E_k - E_q}\left\{\frac{1}{4}S(S+1) - [1-f(E_q)]\langle M_s',\sigma' \mid \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{s} \mid M_s,\sigma\rangle\right\},\tag{7.4.39}$$

其中第二项与费米分布函数 $f(E_q)$ 相关是由于自旋算符的对易关系.

对图 7.4.2(a)、(b)两图的中间态求积分,(7.4.39)式中和 $f(E_q)$ 有关的项的形式为

$$\int N(E')\frac{f(E')}{E-E'}\mathrm{d}E', \tag{7.4.40}$$

其中 $N(E)$ 为传导电子的态密度.假设能带是最简单的方形导带,其宽度为 $2D$,即

$$N(E)=N(0)\theta(D-|E|), \tag{7.4.41}$$

代入(7.4.40)式就可以得到当 $E\to 0$ 时的积分为

$$-N(0)\ln\frac{k_{\mathrm{B}}T}{D}+C, \tag{7.4.42}$$

其中 C 为一个常数.

因为电阻率与散射振幅平方成正比,(7.4.35)式中一级项与二级项的交叉乘积给出一个正比于 $-J^3\ln T$ 的和温度有关的项.由于导体中的声子对电流的散射随着温度的增加而增强,如果电子与杂质的自旋之间有铁磁交换作用,$J>0$,则声子和杂质对电阻率的影响是一致的,都导致电阻率随温度降低而减小.如果电子与杂质的自旋间有反铁磁交换作用,$J<0$,则声子和杂质对电阻率随温度变化关系的影响是相反的,因此电阻率会在近藤温度 $T_{\mathrm{K}}=D\exp[1/2JN(0)]$ 附近出现一个极小值,这正是近藤效应的实验标志.

在反铁磁情况下,杂质导致电阻率在零温极限下发散,理论研究表明此时杂质与系统中的一个电子处在总自旋为 $S-1/2$ 的态上.如果杂质自旋是 $S=1/2$,则它是总自旋的单重态.因此反铁磁近藤系统有很多性质和费米液体明显地不同,是强关联凝聚态理论中一个重要的研究方向,本书不再详述.

§7.5　量子霍尔效应

量子霍尔效应是在低温($T\leqslant 4$ K)下和很强的垂直方向磁场($B\sim$1—30 T)中具有高迁移率的二维电子气(2DEG)表现出来一种奇特现象.1980 年 von Klitzing 等首次观察到霍尔电导率 σ_{xy} 是单位电导 $e^2/h=1/25\,812.807\ \Omega$ 的整数倍[22].两年以后崔琦等在比前者纯度更高的样品中又观察到霍尔电导率 σ_{xy} 是 e^2/h 的有理数倍[23].这两个现象分别被称为整数量子霍尔效应(IQHE)和分数量子霍尔效应(FQHE).

一、基本现象的描述

量子霍尔效应发生在二维电子气中,由于电子在垂直方向被约束,所以电子运动具有严格的二维性.单电子的波函数可表示为

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \phi(r_1, r_2)\psi_0(r_3), \tag{7.5.1}$$

其中 $r_1=x, r_2=y$，电子的二维性质体现在波函数 ϕ 上，而 ψ_0 是描述电子沿垂直方向运动的基态波函数.

在量子霍尔效应的实验中，二维电子气深藏在半导体器件的界面层中，密度量级约为 $10^{11}\ \mathrm{cm}^{-2}$. 这些少量电子的热力学性质很容易被半导体主体性质所淹没，明确反映二维电子气物理性质的可靠信息主要来自于直流电磁输运性质的测量，其测试样品的几何描述见图 7.5.1.

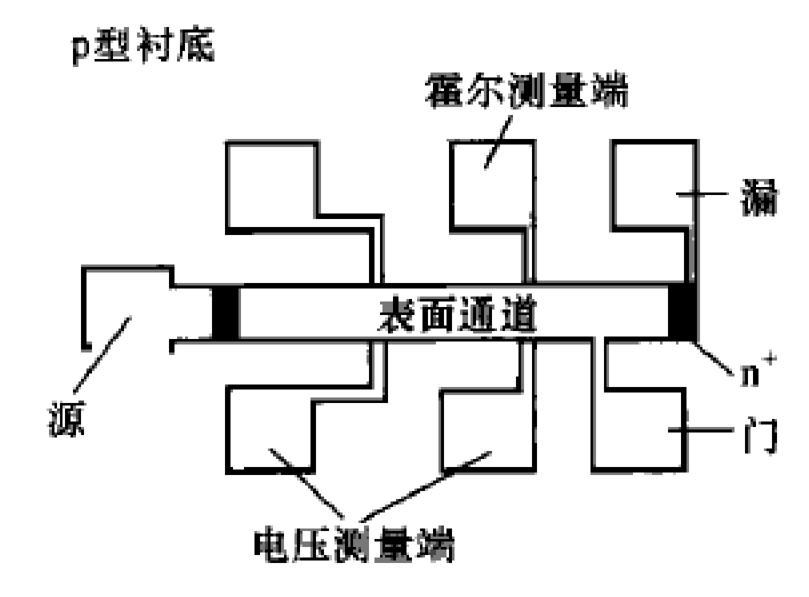


图 7.5.1　量子霍尔效应实验测量示意

在实验里，磁场 B 加在二维样品的垂直方向，电流 I 沿 x 方向传输，可以同时测量霍尔电压 V_H 和纵向电压 V_L，得到相应的电阻

$$R_{xx} = \frac{V_\mathrm{L}}{I}, \quad R_{xy} = \frac{V_\mathrm{H}}{I}. \tag{7.5.2}$$

二维电阻率 $\rho_{\alpha\beta}$ 和电导率 $\sigma_{\alpha\beta}$ 的定义是

$$E_\alpha = \rho_{\alpha\beta}J_\beta, \quad J_\alpha = \sigma_{\alpha\beta}E_\beta, \tag{7.5.3}$$

其中 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{J}$ 分别是电场强度和电流密度，其下标 α 和 β 只取 1 或 2，分别代表 x 和 y 方向. 约定重现的下标表示对此下标求和，例如 $\rho_{\alpha\beta}J_\beta \equiv \sum_\beta \rho_{\alpha\beta}J_\beta$. 二维的电阻率 $\rho_{\alpha\beta}$ 和电导率 $\sigma_{\alpha\beta}$ 互为逆张量，当系统里至少有四重旋转对称轴时满足

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_{yy}, & \sigma_{xy} &= -\sigma_{yx}, \\ \rho_{xx} &= \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}, & \rho_{xy} &= -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}. \end{aligned}\right\} \tag{7.5.4}$$

在二维的情形，电阻率与电阻的量纲单位相同，对图 7.5.1 所示的矩形样品，它们之间的关系是

$$R_{xx} = f\left(\frac{L}{W}, \delta\right)\frac{L}{W}\rho_{xx}, \quad R_{xy} = g\left(\frac{L}{W}, \delta\right)\rho_{xy}, \tag{7.5.5}$$

其中 L 和 W 分别是样品沿 x 和 y 方向的尺度，$\delta \equiv \arctan(\rho_{xy}/\rho_{xx})$ 是霍尔角，f 和 g 是无量纲的几何因子，对于 $\delta=0$ 和 $\delta=\pi/2$ 的两种特殊情况有 $f=g=1$.[24]

在极低温下和很强的垂直磁场中，当二维电子气的浓度 $\rho=N/(LW)$ 刚好满足

朗道能级时，填充因子 ν 为整数或者某些有理分数，即

$$\nu=\frac{\rho hc}{eB}=\frac{p}{q},\tag{7.5.6}$$

其中 p 和 q 为非零的正整数，此时实验测得的霍尔角是 $\delta=\pi/2$，即 $\rho_{xx}=R_{xx}=0$，并且出现量子化的霍尔电导率平台

$$\sigma_{\alpha\beta}\equiv\begin{bmatrix}\sigma_{xx} & \sigma_{xy}\\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy}\end{bmatrix}\to\begin{bmatrix}0 & v\dfrac{e^2}{h}\\ -v\dfrac{e^2}{h} & 0\end{bmatrix},\tag{7.5.7}$$

如图 7.5.2 所示. 当 ν 为整数时，这个现象被称为整数量子霍尔效应(IQHE)；当 ν 为不可约分数时，称为分数量子霍尔效应(FQHE). 这两个现象有着不同的物理成因.

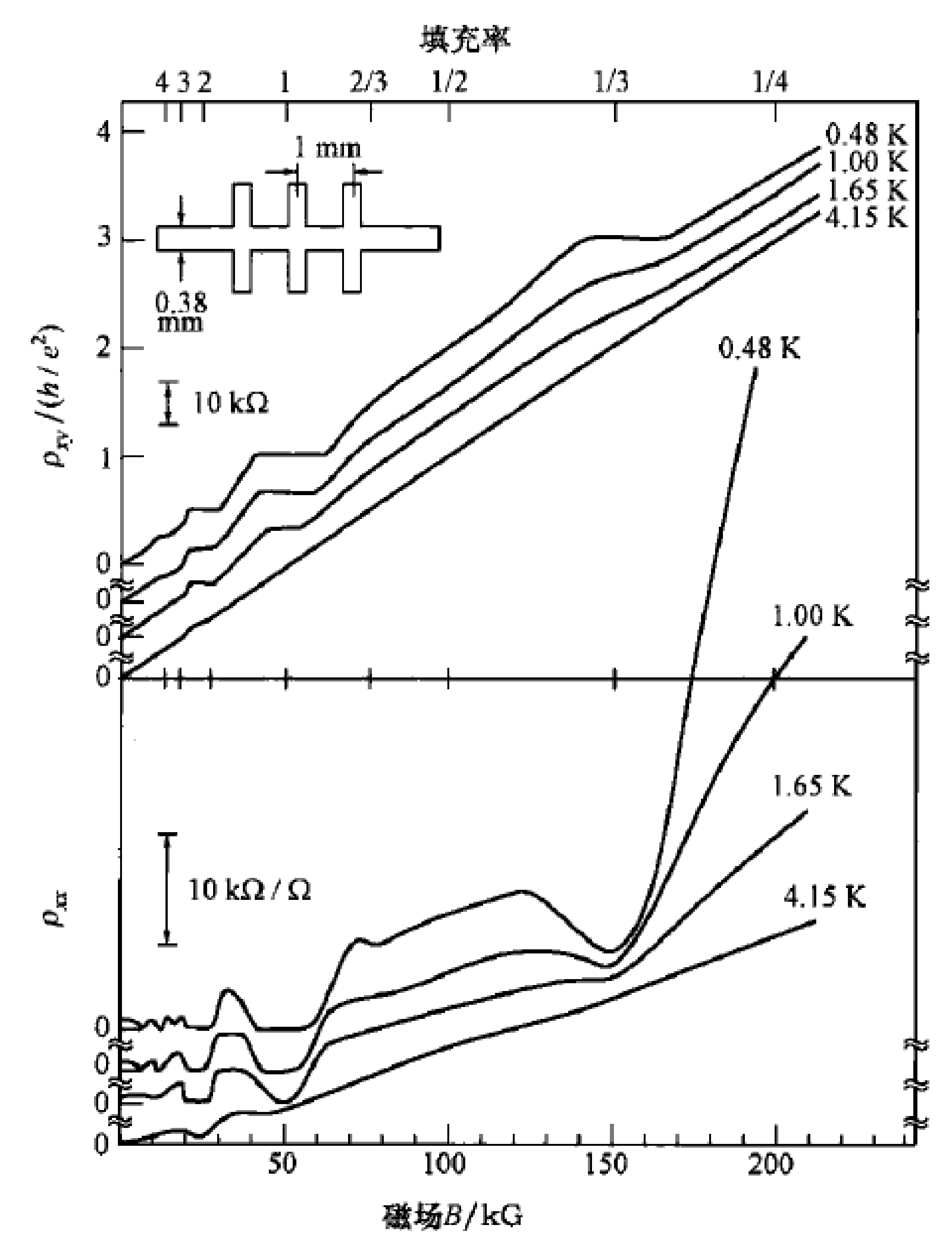


图 7.5.2　量子霍尔效应实验结果[23]

二、整数量子霍尔效应(IQHE)的解释

首先考虑一个最简单的情况，即单电子在磁场中的运动，

$$H=\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(-\mathrm{i}\nabla-\frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}\right)^2,\tag{7.5.8}$$

其中 m^* 是电子的有效质量，磁场为 $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}=\epsilon_{\alpha\beta}\partial_\alpha A_\beta$，$\epsilon_{\alpha\beta}\equiv\beta-\alpha$ 是一个 2×2 矩阵($\alpha,\beta=1,2$). 电子的本征态构成朗道能级，其本征值为

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\tag{7.5.9}$$

其中 n 是非零的整数，回旋频率为 $\omega=eB/(m^*c)$.

如果取对称规范 $A_\alpha=-B\epsilon_{\alpha\beta}r_\beta/2$，可定义复数坐标 $z\equiv x+\mathrm{i}y$，$\bar{z}\equiv x-\mathrm{i}y$，则哈密顿量(7.5.8)式用复数表示为

$$H=\frac{\hbar^2}{m^*}\left[-2\left(\partial-\frac{\bar{z}}{4l^2}\right)\left(\bar{\partial}-\frac{z}{4l^2}\right)+\frac{1}{2l^2}\right],\tag{7.5.10}$$

其中复数偏微分的定义 $\partial\equiv\partial_z=\partial_x-\mathrm{i}\partial_y$，$\bar{\partial}\equiv\partial_{\bar{z}}=\partial_x+\mathrm{i}\partial_y$，而 $l\equiv\sqrt{\hbar c/eB}$ 被称为磁长度. 哈密顿量(7.5.10)式的本征波函数为

$$\psi_{nm}(z,\bar{z})=\frac{l^{m+n-1}}{\sqrt{2^{m+n+1}\pi m!n!}}\exp\left(\frac{z\bar{z}}{4l^2}\right)\bar{\partial}^m\partial^n\exp\left(-\frac{z\bar{z}}{2l^2}\right),\tag{7.5.11}$$

其中 n 和 m 分别是朗道能级和角动量的标记. 电子自旋对应的塞曼能为

$$H_{\mathrm{Z}}=-g\mu_{\mathrm{B}}Bs_3,\tag{7.5.12}$$

其中 $s_3=\pm1/2$ 是电子自旋在垂直方向上的分量，$\mu_{\mathrm{B}}=e\hbar/(2mc)$ 是玻尔磁子，g 是电子的有效朗德因子.

如果考虑霍尔电势和电场的影响，$E_{\mathrm{H}}=V_{\mathrm{H}}/W$，哈密顿量(7.5.8)式应改写为

$$H=\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(-\mathrm{i}\nabla-\frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}\right)^2+eE_{\mathrm{H}}y.\tag{7.5.8$'$}$$

此时选取朗道规范更方便，

$$\boldsymbol{A}=By\hat{\boldsymbol{x}}.\tag{7.5.13}$$

哈密顿量(7.5.8′)式的本征波函数为

$$\psi_{k,n}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\phi_n(y-y_0),\tag{7.5.14}$$

其中 $\phi_n(y)$ 是一维简谐振子的本征波函数，满足方程

$$\left[\frac{p_y^2}{2m^*}+\frac{(eBy)^2}{2m^*c^2}\right]\phi_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\phi_n,\tag{7.5.15}$$

而中心位置 y_0 为

$$y_0=\frac{1}{\omega}\left(\frac{\hbar k}{m^*}-\frac{cE_{\mathrm{H}}}{B}\right).\tag{7.5.16}$$

可以看出如果矢量势增加一个常量，$\boldsymbol{A}=(By+\Delta A)\hat{\boldsymbol{x}}$，则振子中心位置 y_0 作出相应的变化，即

$$y_0 = \frac{1}{\omega}\left(\frac{\hbar k}{m^*} - \frac{cE_{\mathrm{H}}}{B}\right) - \frac{\Delta A}{B}. \tag{7.5.17}$$

而本征能量对 y_0 的依赖关系不变，

$$E_{n,k} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + eE_{\mathrm{H}}y_0 + \frac{m^*}{2}\left(\frac{cE_{\mathrm{H}}}{B}\right)^2, \tag{7.5.18}$$

随 ΔA 线性变化. 每个电子对霍尔电流密度的贡献为

$$j = -\frac{c}{LW}\frac{\partial E_{n,k}}{\partial \Delta A} = \frac{c}{LW}\frac{eE_{\mathrm{H}}}{B}, \tag{7.5.19}$$

总的电流密度为

$$J = Nj = \nu\frac{e^2}{h}E_{\mathrm{H}}, \tag{7.5.20}$$

因此在理想的电子气体中霍尔电导率 σ_{xy} 和填充因子 ν 成正比

$$\sigma_{xy} = \nu\frac{e^2}{h}. \tag{7.5.21}$$

以上结果表明当电子占据整数个朗道能级时，霍尔电导率 σ_{xy} 是 e^2/h 的整数倍，这与 IQHE 现象是一致的. 但是如图 7.5.2 所示，实验中观测到的霍尔电导率 σ_{xy} 在一定磁场范围内都相同，都是 e^2/h 的整数倍，呈平台状分布，与理想电子气体的结果是矛盾的. 对此 Laughlin[24] 提出的阐释是：因为实验系统是有杂质的二维系统，所以在各个朗道能级之间存在着许多局域态，它们对霍尔电流没有贡献；而在每个朗道能级都有扩展态，在这些扩展态上的电子形成霍尔电流. 只要磁场变化使得费米能处在朗道能级之间，就会有整数个朗道能级被占据，出现 IQHE 现象.

Laughlin 从拓扑性质角度论证了每个被占据的朗道能级对霍尔电导率 σ_{xy} 的贡献是 e^2/h[24]. 考虑如图 7.5.3 所示的环面系统，磁场方向是外环面的法线方向，霍尔电流 I 沿环面流动，环面两侧间有电压 ΔV. 如果把一个磁通 ϕ 从环面一侧的外面通过环面移动到环面另一侧外，则相当于进行了规范变换 $\Delta A = \phi/L$，电子的波函数比原来多出一个相位因子 $\exp[\mathrm{i}e\Delta Ax/(\hbar c)]$. 移动磁通对局域态的性质没有影响；而扩展态的波函数应满足环面的周期性边界条件

$$\Delta A = \frac{nhc}{eL}, \tag{7.5.22}$$

其中 n 为整数. 考虑规范变换 $\Delta A = hc/(eL)$，引起一个填满的朗道能级总能量改变为 ΔU. 因为变换前后系统状态没有发生变化，从理想电子的情况可以看出规范变换的效果相当于把朗道能级中的一个电子从环面的一侧挪到另一侧，所以能量的改变等于所做的功，即 $\Delta U = e\Delta V$，进一步可以得到霍尔电流

$$I = \frac{c\Delta U}{L\Delta A} = \frac{e^2}{h}\Delta V. \tag{7.5.23}$$

因此每个被填满的朗道能级对霍尔电导率 σ_{xy} 的贡献为 e^2/h.

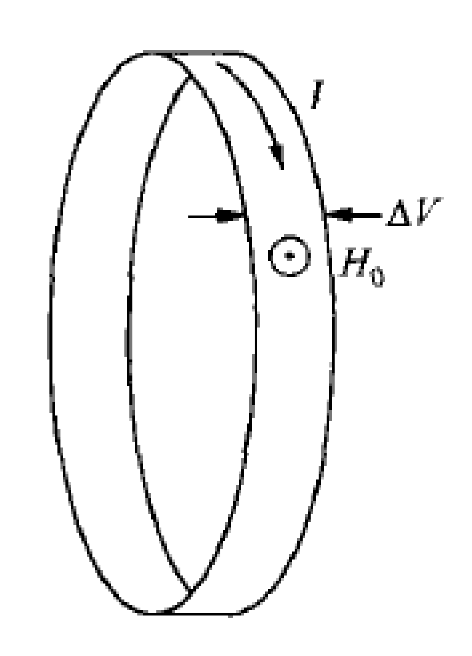


图 7.5.3 环面霍尔系统[25]

三、分数量子霍尔效应(FQHE)的解释[26]

整数量子霍尔效应(IQHE)的出现是由于整数个朗道能级被电子填满，但是这种建立在独立电子近似下的物理图像并不能用来解释分数量子霍尔效应(FQHE). 当 FQHE 出现时，费米能处在某个朗道能级内，附近都是扩展态，按照独立电子近似霍尔电导率应正比于填充率，而不应该出现实验上观测到的霍尔电导率平台.

Laughlin 提出，FQHE 的出现是电子相互作用引起的强关联现象[26]. 由于电子之间有很强的库仑相互作用，电子在运动过程中要尽量彼此回避，在 FQHE 出现的这些填充率附近会形成很稳定的多电子态. Laughlin 提出，当填充率为 $\nu=1/m$ 时(m 是奇数)，在对称的规范基态波函数是

$$\psi_{\mathrm{v}} = \exp\left(-\sum_i \frac{z_i\bar{z}_i}{4l^2}\right)\prod_{i<j}(z_i - z_j)^m, \tag{7.5.24}$$

其中 z_i 和 $\bar{z}_i$ 是各个电子的复数坐标. Laughlin 波函数具有以下几个特点：

(1) 首先，如果只把 Laughlin 波函数中的一个电子坐标当作变量，并认为其他电子的坐标都是常数，则这个波函数正是由(7.5.11)式给出的最低朗道能级的波函数的叠加，与费米能处于最低朗道能级的条件是相符的.

(2) 由于填充率为 $\nu=1/m$，每个电子平均占据的面积内有 m 个单位磁通，即为 mhc/e. 如果一个电子沿另一个电子所平均占据的面积边界逆时针移动一周，就会积累相位 $2m\pi$，与(7.5.24)式右侧的因子$(z_i-z_j)^m$ 是一致的.

在基态波函数的基础上，Laughlin 给出了有两种含有一个准粒子的激发态

$$\psi_{\mathrm{v}}^{+}(z') = \psi_{\mathrm{v}}\prod_i(z_i - z'), \quad \psi_{\mathrm{v}}^{-}(\bar{z}') = \psi_{\mathrm{v}}\prod_i(\bar{z}_i - \bar{z}'), \tag{7.5.25}$$

其中 z'和 $\bar{z}'$是准粒子出现的坐标，需要说明的是它们是参数而不是电子的坐标. 从上面的分析可以看出在 $\psi_{\mathrm{v}}^{+}(z')$态，每个电子绕 z'移动一周就会积累相位 2π，说明每个准粒子对应着一个单位磁通. 由于每个电子对应着 m 个单位磁通，一个准粒子的出现相当于它把周围 $1/m$ 个电子排斥走，因此准粒子对应的电荷是 e/m，是空

穴型的分数电荷. 同样道理, $\psi_v^-(z')$ 态的准粒子对应的电荷是 $-e/m$, 是电子型的分数电荷, 然而在 $\psi_v^-(z')$ 里包含更高朗道能级的波函数, 在实际计算时需要取它在最低朗道能级的投影. 如果建立针对这些准粒子的有效理论, 就会发现它们服从分数统计, 也就是说在二维当两个准粒子的位置交换后, 准粒子波函数的相位会改变 $\pm 2\pi/m$. 这种服从分数统计的粒子被称为任意子(anyon). 如果是玻色统计, 则两个粒子位置交换后的相位改变是 π 的偶数倍; 如果是费米统计, 则相位改变是 π 的奇数倍.

Laughlin 计算了准粒子态的能量, 发现准粒子激发是有能隙的, 说明 Laughlin 波函数作为基态波函数是非常稳定的. 准粒子激发也可以用来解释 FQHE 出现时霍尔电导率的平台. 当填充率 ν 偏离分数 $1/m$ 时, 准粒子被激发, 其结果是在远离准粒子的电子的平均密度为 $eB/(mhc)$, 因此霍尔电导率仍然是 $\sigma_{xy}=e^2/(mh)$. 当然如果填充率偏离较远, Laughlin 波函数就不再是基态, 霍尔电导率平台也会消失.

FQHE 除了在 $\nu=1/m$ 附近出现, 还会在一些其他的有理数填充率附近出现, 这是由于系统中出现了大量的准粒子并且这些准粒子之间也形成了如 Laughlin 波函数式的结构. 假设系统中有 N_q 个电荷为 $\pm e/m$ 的准粒子, 它们可以运动形成准粒子有效填充率为 $1/(2nm^2\pm m)$ 的 Laughlin 波函数(n 为整数), 则对应的电子填充率为

$$\nu=\frac{N}{M}=\frac{1}{m}\mp\frac{N_q}{M}=\frac{1}{m}\mp\frac{1}{2nm^2\pm m}=\frac{2n}{2nm\pm 1}, \tag{7.5.26}$$

其中 N 是总的电子数目, M 是总的磁通数目. 如果从有效理论出发, 还可以得到 FQHE 出现在更多的填充率, 这里不再详述.

FQHE 也可以从拓扑角度来理解, 同样考虑 Laughlin 在解释 IQHE 时用到的环面系统. 如果系统有 q 个简并的态, 在移动一个单位磁通进行规范变换 $\Delta A=hc/(eL)$ 后系统从其中的一个态变到另外一个态, 这样只有连续移动 q 个单位磁通后系统才能回到原来的态. 假设这个过程相当于把 p 个电子从环面的一侧搬到环面的另一侧, 则可以得到霍尔电流

$$I=\frac{pce\Delta V}{qL\Delta A}=\frac{pe^2}{qh}\Delta V, \tag{7.5.27}$$

霍尔电导率为 $\sigma_{xy}=pe^2/(qh)$. 然而很难严格地证明这个观点, 参看文献[27].

参 考 文 献

[1] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Phys. Rev., 1957, 106: 162; 1957, 108: 1175.

[2] Ginzburg V L, Landau L D. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1950, 20: 1064.

[3] Gorkov L P. Sov. Phys. JETP, 1959, 9: 1364.

[4] London F, London H. Proc. Roy. Soc. (London), 1935, A147: 71.

[5] Abrikosov A A. J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR), 1957, 32: 1442.
[6] London F. Phys. Rev., 1938, 54: 947.
[7] Landau L. J. Phys. USSR, 1941, 5: 71; 1947, 11: 91.
[8] Feynman R P. Phys. Rev., 1954, 94: 262.
[9] Cowley R A. Woods A D B. Can. J. Phys., 1971, 49: 177.
[10] Andronikashvili E L. J. Phys. USSR, 1946, 10: 201.
[11] Osborne D V. Proc. Phys. Soc., 1950, A63: 909.
[12] Onsager L. Nuovo Cimento, 1949, Suppl. 6: 249.
[13] Anderson P W. Phys. Rev., 1958, 109: 1492.
[14] Ziman J M. J. Phys., 1960, C2: 1230.
[15] Mott N F. Adv. Phys., 1967, 16: 49.
[16] Mott N F, et al. Proc. Roy. Soc. (London), 1975, A345: 169.
[17] Abrahams E, et al. Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 673.
[18] Friedel J. Nuovo Cimento, 1958, Suppl. 2: 287.
[19] Anderson P W. Phys. Rev., 1961, 124: 41.
[20] Kondo J. Progr. Theor. Phys., 1964, 32: 37.
[21] Schrieffer J R, Wolff P A. Phys. Rev., 1966, 149: 491.
[22] Von Klitzing K, Dorda G, Pepper M. Phys. Rev. Lett., 1980, 45: 494.
[23] Tsui D C, Störmer H L, Gossard A C. Phys. Rev. Lett., 1982, 48: 1559.
[24] Rendell R W, Girvin M. Phys. Rev., 1981, B23: 6610.
[25] Laughlin R B. Phys. Rev., 1981, B23: 5632.
[26] Laughlin R B. Phys. Rev. Lett., 1983, 50: 1395.
[27] Thouless D J, Gefen Y. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 806.

第七章习题

(1) 利用 BCS 理论计算当矢量势 $\boldsymbol{A}$ 为常数时超导态电流的表达式，并且由此证明超导态具有抗磁性.

(2) 对于半径为 R，转动角速度为 ω 的转动圆柱体的超流体，证明：产生单个涡旋的临界角速度为 $\omega_c=\zeta/(2\pi R^2)\ln(R/\xi)$，其中 ξ 是涡旋核的半径，R 是容器的半径，ζ 是最小非零量子化环流. 试与超导体中的量子磁通作对比讨论.

(3) 就宽度为 d 的通道中的稳定凝聚体求解 Gross-Pitaevskii 方程. 并讨论 $d\ll\xi$ 和 $d\gg\xi$ 两极限情况之间的过渡.

(4) 在对称规范，写出单电子在最低朗道能级的波函数. 如果在原点处增加了一个单位磁通，这些波函数如何变化？在 $\nu=1/m$ 的 FHQE 态，最低朗道能级里的每个单粒子态平均被占据的概率是多少？从以上结论出发说明准粒子对应的电荷为 e/m.

索　引

J

K

L

M

N

P

Q

R

S

T